

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-094585

(43)Date of publication of application : 03.04.2003

---

(51)Int.Cl.

B32B 27/36

B65D 65/40

B65D 65/46

---

(21)Application number : 2001-294302

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 26.09.2001

(72)Inventor : TOYODA AKIO  
KAMIKURA MASAO  
IMAMURA AKIYUKI  
MIHARA TAKASHI

---

## (54) HEAT SEALING FILM

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a heat sealing film having excellent impact resistance, flexibility, heat resistance, sealing strength and low bleeding-out properties, or particularly a heat sealing film made of a non-stretched film or sheet having excellent impact strength, flexibility, heat resistance and sealing strength and to provide a heat sealing film made of a stretched film or sheet exhibiting excellent heat resistance, sealing strength and low bleeding-out properties.

**SOLUTION:** The heat sealing film comprises a base layer and a heat sealing layer. The base layer contains a crystallized lactate polyester composition (A) containing a polylactic acid and a lactate polyester and having a melting point of 120° C or higher. The heat sealing layer contains an amorphous lactate polyester composition (B) containing an amorphous polylactic acid having a softening point of 40 to 110° C or a polylactic acid and a lactate polyester and having a softening point of 40 to 110° C.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-94585

(P2003-94585A)

(43) 公開日 平成15年4月3日 (2003.4.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
B 3 2 B 27/36	Z B P	B 3 2 B 27/36	Z B P 3 E 0 8 6
B 6 5 D 65/40		B 6 5 D 65/40	D 4 F 1 0 0
65/46		65/46	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2001-294302 (P2001-294302)

(22) 出願日 平成13年9月26日 (2001.9.26)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 豊田 明男

滋賀県甲賀郡石部町石部南1-1-26-105

(72) 発明者 上倉 正雄

千葉県佐倉市大蛇町677-43

(72) 発明者 今村 彰志

千葉県佐倉市大崎台2-15-13

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ヒートシールフィルム

(57) 【要約】

【課題】 優れた耐衝撃性、柔軟性、耐熱性及びシール強度、低ブリードアウト性を有するヒートシートフィルム、特に、優れた衝撃強度、柔軟性、耐熱性及びシール強度を有する無延伸フィルム又はシートからなるヒートシートフィルム、並びに優れた耐熱性及びシール強度、低ブリードアウト性を呈する延伸フィルム又はシートからなるヒートシートフィルムを提供すること。

【解決手段】 基材層とヒートシール層とから成るヒートシールフィルムであって、前記基材層が、ポリ乳酸と乳酸系ポリエステルとを含む融点120℃以上の結晶化された乳酸系ポリエステル組成物(A)からなり、前記ヒートシール層が、軟化点40～110℃の非晶性のポリ乳酸、又はポリ乳酸と乳酸系ポリエステルとを含む軟化点40～110℃の非晶性の乳酸系ポリエステル組成物(B)からなることを特徴とするヒートシールフィルム。

**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** 基材層とヒートシール層とから成るヒートシールフィルムであって、前記基材層が、ポリ乳酸と乳酸系ポリエステルを含む融点120℃以上の結晶化された乳酸系ポリエステル組成物(A)からなり、前記ヒートシール層が、軟化点40～110℃の非晶性のポリ乳酸、又はポリ乳酸と乳酸系ポリエステルを含む軟化点40～110℃の非晶性の乳酸系ポリエステル組成物(B)からなることを特徴とするヒートシールフィルム。

**【請求項2】** 乳酸系ポリエステル組成物(A)中の乳酸系ポリエステルが、乳酸単位とポリエステル単位を重量比で10:90～90:10の範囲で有し、重量平均分子量が10,000以上で、ガラス転移温度が60℃以下であり、かつ、前記乳酸単位のL体とD体の比率(L/D比)又はD体とL体の比率(D/L比)が、質量比で100/0～97/3である請求項1に記載のヒートシールフィルム。

**【請求項3】** 乳酸系ポリエステル組成物(A)中の乳酸系ポリエステルが、日本工業規格K 7198 A法で、20℃における貯蔵弾性率が2.5GPa以下のものである請求項1に記載のヒートシールフィルム。

**【請求項4】** ヒートシールフィルムが、日本工業規格のK 7198 A法で、融点より20℃低い温度以下での貯蔵弾性率の最低値が、40～4,000MPaである請求項1に記載のヒートシールフィルム。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【発明の属する技術分野】**本発明は、熱融着を施す各種の食品、飲料、薬品、雑貨等の包装または収納に適するヒートシールフィルム及び該フィルムを熱成形してなる包装袋あるいはケース及び軽量容器等の包装容器に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】**近年、プラスチックは膨大な量が使用されているが、その廃棄物は埋立地不足、景観阻害、海洋生物への脅威及び環境汚染等の地球的環境問題を引き起こしている。従来、一般に使用されている汎用樹脂と言われるプラスチックは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート等であり、これら樹脂の処分方法として焼却、埋立が行われている。しかし、これらの処分方法には問題があり、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等の樹脂を焼却する場合は、それら樹脂の燃焼カロリーが高いため、炉を痛め易く、炉の寿命を短くする。一方、ポリ塩化ビニルにおいては、燃焼カロリーは低い焼却時に有害なガスを発生することが知られている。埋立においても、これらの汎用樹脂は、化学的安定性が高いため、分解せず原形をとどめたまま半永久的に残ることが知られており、埋立地不足が深刻化する原因

の一つになっている。

**【0003】**また、無造作に自然環境中に廃棄された場合、その安定性のために美観を損ねたり、海洋生物、鳥類等が誤って補食し、貴重な生物資源が減少するなど環境破壊の一因となっている。これらの問題を解決するため、最近、生分解性ポリマーの研究が盛んに行われている。生分解性ポリマーで注目されている樹脂の1つに、ポリヒドロキシカルボン酸類のポリマーがある。これらのポリマーは、一般プラスチックと異なり容易に完全分解し、最終的には水と二酸化炭素になる。

**【0004】**また燃焼カロリーが低いため、焼却した場合も炉を痛めることがなく、さらに燃焼時に有害なガスを発生しない特徴を有する。出発原料に再生容易な植物資源を利用出来るため、枯渇する石油資源から脱却できる。これらの利点から、汎用樹脂の代替として期待されている。

**【0005】**ポリヒドロキシカルボン酸類のポリマーは、生分解性と成形性を有するが、中でもポリ乳酸やポリヒドロキシブチレートは実用性が高い。しかし、それぞれ脆さがある、或いは加工性に劣る等の問題があり、工業的な用途が限定されていた。特にポリ乳酸はその透明性を保持したまま脆さを改善することが望まれている。

**【0006】**ポリ乳酸の脆さを改善するために様々な検討が行われており、なかでも可塑剤の添加は、ポリマー改質の一般的な方法として知られ早くから検討されてきた。従来、各種の食品、飲料、薬品、雑貨用等の液状物、粉粒物、固形物の包装または収納材として、紙や合成樹脂を加工したフィルムやシート、あるいはアルミ箔等が用いられている。特にフィルムやシートは耐水性、透明性、強度、熱成形性、低コスト性等々に優れた特徴を持っているため、包装または収納を目的とした袋、ケースあるいは熱成形されて軽量容器として、多くの用途に使用されている。これら包装または収納材への要求特性として重要なものに熱融着性と耐熱性が挙げられる。

**【0007】**合成樹脂で構成されるフィルムやシートは折り曲げながら、樹脂の熱融着性を利用し1方以上を接着することにより、各種袋またはケースに加工される。また、フィルムやシートは真空成形、真空圧空成形、熱板圧空成形、深絞り真空成形等の加熱成形方法により、食品、飲料、薬品、雑貨等の内容物を剛性をもって包装する軽量容器に成形される。

**【0008】**これらの容器は内容物を挿入した後、開口部をフィルムあるいはシートまたはそれらを加熱成形した合い蓋を接着して封をされて使用されることが多く、これにも熱融着が使用されている。この様に合成樹脂フィルムやシートは熱融着の性質を利用し各種加工され実用に供されており、その際に熱融着した部分の接着力、いわゆるシール強度とその外観が重要な特性となる。

**【0009】**また、これらの容器、フィルム、シート

は、保管、輸送上の耐熱性からは、通常60℃以上の耐熱性が必要とされ、また作りたての食品等の加熱した内容物を挿入する軽量容器、例えば、米飯、揚げ物等の食品を簡易的に包装するフードバック、惣菜容器、またはジャム、プリン、ゼリーに使用されるホットフィル容器等は、80℃以上での耐熱性が必要とされ、且つ、内容物を入れた後に封をする為に熱融着性が必要とされる。

【0010】これらの耐熱性の問題を解決する為に、米国特許5,076,983号公報には、ポリ乳酸の延伸フィルムを130℃、1分間熱セットすることにより沸騰水中、1分間の加熱試験で収縮率を66%から4%に減少するという耐熱性を向上する方法が示されているが、このフィルムは既に結晶化している為、ヒートシールができず、またポリ乳酸からなるフィルムはこのままでは硬く、多くの場合に実用に供するには難しいという問題点があった。

【0011】また、特開平10-151715号公報にはポリ乳酸、又は乳酸成分とポリエステル成分とを共重合させて得られる乳酸系ポリエステル共重合体を基材層、ヒートシール層として用いた乳酸系ポリマー積層体が、60℃以上の耐熱性、優れたシール強度を有し、熱融着可能なことが記載されている。しかし、ポリ乳酸を基材層に用いたものは硬くて脆いといった欠点を有し、乳酸系ポリエステル共重合体を基材層として用いたものは無延伸のものについては衝撃強度、柔軟性が十分ではなく、また延伸したものについてはブリードアウトが激しく、これらは実用に供するには難しいといった問題があった。

#### 【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、優れた耐衝撃性、柔軟性、耐熱性及びシール強度、低ブリードアウト性を有するヒートシールフィルム、特に、優れた衝撃強度、柔軟性、耐熱性及びシール強度を有する無延伸フィルム又はシートからなるヒートシールフィルム、並びに優れた耐熱性及びシール強度、低ブリードアウト性を呈する延伸フィルム又はシートからなるヒートシールフィルムを提供することにある。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、基材層にポリ乳酸と乳酸系ポリエステルとを含む融点120℃以上の結晶化された乳酸系ポリエステル組成物(A)を用いることにより、また、ヒートシール層に、軟化点40～110℃の非晶性のポリ乳酸、又はポリ乳酸と乳酸系ポリエステルとを含む軟化点40～110℃の非晶性の乳酸系ポリエステル組成物(B)を用いることによって、優れた耐熱性及びシール強度を呈し、さらに無延伸フィルム又はシートにあっては優れた衝撃強度及び柔軟性を有し、延伸フィルム又はシートにあっては低ブリードアウト

性を呈することを見出し本発明を完成するに至った。

【0014】即ち、本発明は、基材層とヒートシール層とから成るヒートシールフィルムであって、前記基材層が、ポリ乳酸と乳酸系ポリエステルとを含む融点120℃以上の結晶化された乳酸系ポリエステル組成物(A)からなり、前記ヒートシール層が、軟化点40～110℃の非晶性のポリ乳酸、又はポリ乳酸と乳酸系ポリエステルとを含む軟化点40～110℃の非晶性の乳酸系ポリエステル組成物(B)からなることを特徴とするヒートシールフィルムを提供するものである。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】本発明に用いる基材層は、良好な耐熱性と、耐衝撃性、柔軟性の良好な物性を実現するための層であり、ポリ乳酸と乳酸系ポリエステル(以下、乳酸系ポリエステル(A1)という。)とを含む融点120℃以上の結晶化された乳酸系ポリエステル組成物(以下、乳酸系ポリエステル組成物(A)という。)よりなる。

【0016】本発明に使用する乳酸系ポリエステル組成物(A)は、良好な耐熱性及び熱成形性を得る目的で、結晶化させた融点120℃以上、好ましくは融点120～300℃の乳酸系ポリエステル組成物が用いられる。この目的に適した乳酸系ポリエステル組成物には、該乳酸系エステル組成物の構成成分であるポリ乳酸及び乳酸系ポリエステル(A1)中の乳酸成分の光学異性体であるL体とD体の比率(L/D比)またはD体とL体の比率(D/L比)が、100/0～97/3(質量換算)のものが好ましく用いられる。このようなD/L比又はL/D比のポリ乳酸及び乳酸系ポリエステル(A1)を得るためには、例えば後述する製造法で原料として上記該D/L比又はL/D比を有する乳酸成分を用いて製造すればよい。

【0017】また、本発明に用いる乳酸系ポリエステル(A1)は、良好な耐衝撃性及び柔軟性を得る目的で、乳酸単位及びポリエステル単位を重量比で10:90～90:10の範囲で有し、重量平均分子量が10,000以上で、かつ、ガラス転移温度が60℃以下のポリマーが用いられる。

【0018】一方、本発明に用いるヒートシール層はヒートシール等による方法で熱融着させるための層であり、軟化点40～110℃の非晶性のポリ乳酸、又はポリ乳酸と乳酸系ポリエステル(以下、乳酸系ポリエステル(B1)という。)とを含む軟化点40～110℃の非晶性の乳酸系ポリエステル組成物(以下、乳酸系ポリエステル組成物(B)という。)よりなる。ただし、本発明で言う非晶性のポリ乳酸又は非晶性の乳酸系ポリエステル組成物とは、JIS-K-7121の測定法により、融点のピークが認められないものを意味する。

【0019】ヒートシール層に使用する非晶性のポリ乳酸、又はポリ乳酸と乳酸系ポリエステル(B1)とを含

む乳酸系ポリエステル組成物(B)は、熱融着性を実現させる為に、その軟化点は40~110℃、より好ましくは、軟化点は40~100℃のものが用いられる。この目的に適したポリ乳酸又は乳酸系ポリエステル組成物(B)には、該ポリ乳酸又は乳酸系ポリエステル(B1)中の乳酸成分のL体とD体の比(L/D比)が、96/4~4/96(質量換算)のものが好ましく用いられる。このようなL/D比のポリ乳酸や乳酸系ポリエステル(B1)を得るためには、例えば後述する製造法で原料として上記該L/D比を有する乳酸成分を用いて製造すればよい。

【0020】この際、基材層に用いられる乳酸系ポリエステル組成物(A)の融点とヒートシール層に用いられるポリ乳酸又は乳酸系ポリエステル組成物(B)の軟化点との温度差は、本発明のヒートシールフィルムの耐熱性とシール性との両性能のバランスの上から20℃以上あることが好ましい。

【0021】また、本発明に用いる乳酸系ポリエステル(B1)も、良好な耐衝撃性及び柔軟性を得る目的で、乳酸単位及びポリエステル単位を重量比で10:90~90:10の範囲で有し、重量平均分子量が10,000以上で、かつ、ガラス転移温度が60℃以下のポリマーが用いられる。

【0022】このように上述した乳酸系ポリエステル(A1)及び乳酸系ポリエステル(B1)(以下、特に乳酸系ポリエステル(A1)と乳酸系ポリエステル(B1)とを区別する必要がない場合、単に「乳酸系ポリエステル」と記す場合がある。)は、ポリ乳酸に添加することによって、すぐれた耐衝撃性、柔軟性を付与することができ、さらにポリ乳酸に添加した際のブリードアウトを抑制することが可能な添加剤として用いられるものである。

【0023】ここで、本発明に用いる乳酸系ポリエステルの製造法について説明する。該乳酸系ポリエステルは、乳酸成分(a)とジカルボン酸(c)及びジオール(d)からなるポリエステル成分(b)とを質量比で10:90~90:10の範囲で反応させた反応生成物である。

【0024】本発明に用いる乳酸系ポリエステル中の乳酸単位(a')は、乳酸成分(a)からなる化学構造単位を指し、ポリエステル単位(b')は、同様に、ジカルボン酸(c)及びジオール(d)からなるポリエステル(b)からなる化学構造単位を指す。

【0025】本発明に用いる乳酸系ポリエステル(A1)は、その重量平均分子量が10,000以上で、かつ、ガラス転移温度が60℃以下となるように、後述するジカルボン酸(c)及びジオール(d)の種類を選択し、かつ、それらの使用割合及び反応条件を調整することによって得られる。

【0026】乳酸成分(a)とポリエステル成分(b)

との使用割合は、重量比で、90:10~10:90の範囲が好ましく、40:60~90:10の範囲がさらに好ましく、50:50~90:10の範囲がさらにより好ましく、50:50~85:15の範囲がさらに特に好ましい。

【0027】乳酸成分(a)としては、乳酸、ラクタイド、ポリ乳酸又はポリラクタイドが挙げられる。ラクタイドは、乳酸2分子が環状2量化した化合物で、立体異性体を有するモノマーであり、L-乳酸2分子からなるL-ラクタイド、D-乳酸2分子からなるD-ラクタイド、及びD-乳酸及びL-乳酸からなるmeso-ラクタイドが挙げられる。

【0028】L-ラクタイド又はD-ラクタイドのみを含む共重合体は結晶化し、高融点である。従って、用途に応じて3種類のラクタイドを上述した割合で組み合わせることにより、基材層又はヒートシール層に用いる乳酸系ポリエステルとして使用される。

【0029】L-乳酸又はD-乳酸は、一般に80~90%の水溶液で市販されている。本発明においては、市販の乳酸水溶液を直接用いることができる。ラクタイドと同様に、L及びD-乳酸の組成比を変えることにより、乳酸系ポリエステルの融点、熔融粘性などの諸物性を調節することができる。

【0030】この際、乳酸成分(a)は、ポリ乳酸又はラクタイドを用いることが好ましい。原料としてポリ乳酸又はラクタイドを用いた場合、得られる乳酸系ポリエステルはブロック共重合体となり、透明性の維持に優れ及び/又はブリードアウトの抑制を向上させつつ、優れた耐衝撃性を付与することができるためである。

【0031】本発明に用いるポリエステル成分(b)は、ジカルボン酸(c)及びジオール(d)をエステル反応させて得られるものである。

【0032】このようなジカルボン酸(c)としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ダイマー酸の如き脂肪族ジカルボン酸；フマル酸の如き不飽和脂肪族ジカルボン酸；フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸の如き芳香族ジカルボン酸などの炭素原子数4~45のジカルボン酸が挙げられる。ただし、ジカルボン酸(c)は、これらに限定されるものではない。また、これらのジカルボン酸は2種類以上併用して用いることもできる。

【0033】これらのジカルボン酸(c)の中でも、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ダイマー酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ダイマー酸又は水添ダイマー酸の如き不飽和結合を有していても良い炭素原子数4~12のジカルボン酸又は不飽和結合を有していても良い炭素原子数20~45のジカルボン酸が好ましく挙

げられる。さらに、これらの中でも、炭素原子数20～45のダイマー酸を用いた乳酸系ポリエステルからなる乳酸系ポリエステル組成物は、透明性に優れ、かつ、耐衝撃性に優れたポリエステル組成物を提供できるため、炭素原子数20～45のダイマー酸は特に好ましいものとして挙げられる。

【0034】ダイマー酸は、炭素原子数12以上の不飽和脂肪酸の熱2量化反応などによって生成する炭素原子数24以上のジカルボン酸であれば、特に制限なく使用することができるが、出発原料となるオレイン酸やトール油脂脂肪酸は、毒性が低いものが好ましい。熱2量化反応の反応機構は様々なものが提案されているが、本発明においては、加熱によるDiels-Alder環化反応が主な機構であると考えられている、分子内に脂環構造を含むダイマー酸がより好ましく用いられる。

【0035】このようなダイマー酸には、分子内に不飽和と二重結合を有するものと、水添によって飽和化された脂肪酸があるが、不飽和又は飽和のいずれのダイマー酸を用いることもできる。

【0036】ダイマー酸の市販品としては、炭素原子数18の脂肪族不飽和カルボン酸の2量体（コグニス（Cognis）社製のエンポール1061、1062）、炭素原子数18の脂肪族飽和ダイマー酸の2量体（同社製のエンポール1008など）などが挙げられる。これらの市販のダイマー酸には、モノマー酸やトリマー酸を若干含んでいることが多いが、このようなダイマー酸であってもよい。ダイマー酸の純度は90%以上が好ましく、更に95%以上のものが好ましい。いずれのダイマー酸成分も食品包装材料への使用が認められている無毒のものが好ましい。

【0037】ジカルボン酸(c)の使用割合は、乳酸系ポリエステル成分100重量部に対して10重量部以上用いることが好ましく、更に30重量部以上有することがより好ましい。なお、芳香族ジカルボン酸を用いたポリエステルは、ガラス転移温度(Tg)が高くなる傾向にあるので、芳香族ジカルボン酸を用いる場合には、耐衝撃性、柔軟性の付与効果を損なわない程度の量と材料を選択することが好ましい。ジカルボン酸(c)の合計量に対する脂肪族ジカルボン酸の割合は、30～100重量%の範囲が好ましい。

【0038】一方、ジオール(d)としては、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、ネオペンチグリコール、3,3-ジエチル-1,3-プロパンジオール、

ール、

【0039】3,3-ジブチル-1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,3-ペンタンジオール、2,3-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、1,2-ヘキサンジオール、1,3-ヘキサンジオール、

【0040】1,4-ヘキサンジオール、1,5-ヘキサンジオール、n-ブトキシエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールA、ダイマージオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、キシリレングリコール、フェニルエチレングリコールなどの炭素原子数2～45の脂肪族ジオールが挙げられる。これらのジオールは、2種類以上併用して使用することもできる。

【0041】これらのジオールの中でも、不飽和結合を有していても良い炭素原子数2～45の脂肪族ジオールが好ましく、不飽和結合を有していても良い炭素原子数2～12脂肪族ジオール又は不飽和結合を有していても良い炭素原子数20～45の脂肪族ジオールが特に好ましい。さらに、これらの中でも、炭素原子数20～45のダイマージオールを用いたポリエステル成分から誘導される乳酸系ポリエステルをポリ乳酸に添加すると、透明性に優れ、かつ、耐衝撃性に優れたポリエステル組成物を提供できるので、特に好ましい。

【0042】ダイマージオールは、ダイマー酸を還元することによって得られるジオールであり、炭素原子数20～45のものが好ましく、炭素原子数18の脂肪族不飽和カルボン酸の2量体の還元体、炭素原子数36のダイマージオールなどがより好ましい。ダイマージオールの純度は90%以上が好ましく、更に95%以上が好ましい。ダイマー酸とダイマージオールは各々単独で用いてもよいし、両者を併用してもかまわない。ダイマージオールの市販品としては、東亜合成化学社製の炭素原子数18の脂肪族不飽和カルボン酸の2量体を還元した炭素原子数36のダイマージオールが挙げられる。

【0043】ジオール(d)の合計量に対する脂肪族ジオールの割合は、30～100重量%の範囲が好ましい。また、ジオール(d)の使用割合は、乳酸系ポリエステル成分100重量部に対して10重量部以上用いることが好ましく、更に30重量部以上有することがより好ましい。

【0044】ポリエステル(b)は、液状のものから固体状のものまでであるが、ダイマー酸、ダイマージオール、側鎖を有するプロピレングリコールや1,3-ブタンジオールなどの構成比が高いほど融点や流動点は低くなる。このため、これらからなるポリエステル(b)を

原料とする乳酸系ポリエステルは、弾性率が低くなり、ポリ乳酸に、より優れた耐衝撃性、及び柔軟性を付与することができるため好ましい。

【0045】ジカルボン酸(c)及びジオール(d)をエステル反応させて得られるポリエステル(b)の重量平均分子量には、特に制限されるものではないが、2,000以上であることが好ましく、5,000以上であることが更に好ましく、10,000~200,000の範囲にあることがより好ましく、20,000~150,000の範囲にあることが更に好ましく、20,000~100,000の範囲にあることが特に好ましい。

【0046】分子量100,000以上の高分子量のポリエステル(b)は、ジカルボン酸(c)及びジオール(d)をエステル反応させて得られるポリエステルに、さらに、鎖伸長剤として酸無水物あるいはポリイソシアネートを反応させることにより、製造することができる。本発明で使用するポリエステル成分(e)は、このようにポリイソシアネートを鎖伸長剤として用いて得られるポリイソシアネート変性ポリエステルをも包含する。

【0047】ポリエステル(b)の製造方法としては、ジカルボン酸(c)とジオール(d)とをモル比で1:1~1:1.5で窒素雰囲気下にて130℃~240℃の温度範囲で1時間に5~10℃の割合で徐々に昇温させながら攪拌して水を留去する。4~12時間反応後、90~0.1KPaで徐々に減圧度を上げながら過剰のジオールを留去する。2~3時間減圧後、エステル交換触媒及び酸化防止剤を添加して0.5KPa以下で減圧しながら200~240℃で4~12時間反応させることにより、粘性の高いポリエステル(b)を得ることができる。

【0048】エステル交換反応時に問題となる着色を低減させるために、Ti、Sn、Zn、Mg、Al、Zr、Hf等の金属触媒をポリエステルに対して10~1000ppm用いてエステル交換を行い、更に亜リン酸エステル化合物等の酸化防止剤を10~1000ppm添加する方法が好ましい。

【0049】金属触媒としては、例えば、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラブトキシド、チタンオキシセチルアセトナート、オクタン酸スズ、2-エチルヘキサン酸スズ、アセチルアセトナート亜鉛、酢酸亜鉛、酢酸マグネシウム、4塩化ジルコニウム、4塩化ハフニウム、4塩化ハフニウムTHF錯体等が挙げられる。

【0050】上述の製造方法により得られたポリエステルの、さらに優れた耐衝撃性付与効果を持たせるために高分子量化されることも、また、熔融粘性低減のためにポリエステルの分岐状にさせることもできる。

【0051】ポリエステルの高分子量化はポリエステルの酸無水物又は多価イソシアネート等と従来公知の方法で反応させればよい。即ち、180℃~210℃で、ポ

リエステルに酸無水物又は多価イソシアネートを添加し、カルボン酸無水物の場合は0.5~0.1KPaの範囲に減圧しながら、多価イソシアネートの場合は常圧で、3時間反応を行うことにより高分子量のポリエステル(b)を製造することができる。

【0052】上述した酸無水物としては、1分子内に2つ以上のカルボキシル基を有する化合物のカルボン酸無水物である。そのようなカルボン酸無水物としては、例えば、無水コハク酸、無水シクロヘキサジカルボン酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸二無水物などが挙げられる。カルボン酸無水物は、2種以上を併用して用いることもできる。

【0053】ポリエステルの高分子量化反応に用いる多価イソシアネートは、1分子内に2つ以上のイソシアネート基を有する化合物である。得られるウレタン結合含有ポリエステルが実質上、線状構造を有するものを得る目的の場合には、2官能性のものが好ましい。

【0054】上述した2官能イソシアネートとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,5-トリレンジイソシアネート、トルエンレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネートなどが挙げられる。これらの2官能イソシアネートは、2種以上を併用して用いることもできる。

【0055】更にポリエステルの分岐状にするには、多価イソシアネートとして、3官能性以上のものを用いて従来公知の方法で反応させてもよい。この場合、得られたポリマー鎖はスター状になる。このようなものを得るためにはペンタエリスリトールに2官能性イソシアネートで修飾したものに代表される、多価アルコールに2官能性イソシアネートで修飾した化合物が挙げられる。多価イソシアネートとして、数種の多価イソシアネートを併用することも可能で、少量の3官能性以上のイソシアネートを2官能性イソシアネートに併用し、ゲル化させずに反応し高分子量化させることもできる。

【0056】ポリエステルと、カルボン酸無水物もしくは多価イソシアネートとの反応は、ジオール(c)とジカルボン酸(d)とのエステル重合反応が完結した直後の反応物にカルボン酸無水物もしくは多価イソシアネートを混合し、短時間熔融状態で攪拌して反応させる方法、或いは重合により得られたポリエステルの改めて添加し、熔融混合する方法でも良い。

【0057】多価イソシアネートを用いる場合、ポリエステルとイソシアネートの両者を共溶剤に溶解させ、加熱して反応させる方法が特に好ましい。これにより非常に均一にポリイソシアネートを脂肪族ポリエステル中に分散させることが出来る。ポリエステルの酸無水物もし

くは多価イソシアネートを混合、反応させる温度は、通常70℃～220℃、好ましくは100℃～190℃である。

【0058】多価イソシアネートの反応に際しては、N、N-ジメチルアニリン、オクタン酸錫、2-エチルヘキサン酸錫、ジブチル錫ジラウレート、テトライソプロピルチタネート等のエステル重合触媒、或いはウレタン触媒を使用することが好ましい。酸無水物、多価イソシアネートの使用量は、ポリエステル(II')の0.01重量%～5重量%が好ましく、更に好ましくは0.1重量%～1重量%である。

【0059】ポリエステル合成の際、反応系内に酸素が入り込むと着色及び分解の原因となり、また不飽和結合を有する原料を用いる場合はゲル化の原因になりやすいので、触媒添加等の減圧を解除する際には、窒素等の不活性ガスでの置換を十分に行うことが好ましい。

【0060】本発明に用いる乳酸系ポリエステルは、その重量平均分子量が10,000以上のものが好ましい。さらに、透明性を維持させつつ及び/又はブリードアウトの抑制を向上させつつ、優れた耐衝撃性を付与するためには、重量平均分子量が20,000～200,000の範囲のものが好ましく、30,000～200,000の範囲のものがより好ましく、40,000～150,000の範囲のものが特に好ましい。

【0061】重量平均分子量が10,000以上であれば十分な可塑効果や衝撃強度を付与することができ、また、樹脂組成物の透明性を低下させることもないため好ましい。一方、分子量の上限は特にないが、一般的に200,000以下であり、使用しやすさから150,000以下である。

【0062】乳酸系ポリエステルのガラス転移温度( $T_g$ )は、-70℃～60℃の範囲が好ましく、-65℃～60℃の範囲が特に好ましい。重量平均分子量が10,000以上で、かつ、ガラス転移温度を60℃以下となるように設計した本発明の乳酸系ポリエステル(A1)及び乳酸系ポリエステル(B1)は、その20℃における貯蔵弾性率( $E'$ )が、2.5GPa以下、好ましくは0.1～2.0GPaのものである。

【0063】本発明の乳酸系ポリエステル(A1)又は(B1)の具体的な製造方法としては、例えば、(1)ラクタイドとポリエステル成分(b)とを、重合触媒の存在下で反応させる方法、(2)乳酸を重縮合してポリ乳酸を得、該ポリ乳酸をポリエステル成分(b)存在下で更に脱水、重縮合することによってポリ乳酸-ポリエステルブロック共重合体を得る方法、(3)乳酸又はラクタイドから得られたポリ乳酸とポリエステル成分(b)とをエステル交換触媒の存在下、熔融混練することによりポリ乳酸-ポリエステルブロック共重合体を得る方法などが挙げられる。

【0064】まず、(1)ラクタイドとポリエステル成

分(b)の共重合法について説明する。反応温度はラクタイドの着色及び分解を防ぐという点で220℃以下、好ましくは200℃以下、より好ましくは180℃以下の反応温度が好ましく、ラクタイドの分解、着色を防ぐため、窒素及びアルゴン等の不活性ガスの雰囲気下で反応を行うことが好ましい。また反応系内の水分の存在は好ましくない為、脂肪族ポリエステルは十分に乾燥させておく必要がある。

【0065】このような条件のもと、ポリエステル(b)とラクタイドを100℃～220℃で混合して溶解する。この際、必要に応じてこれらの合計重量に対して1～30重量部、好ましくは5～30重量部、より好ましくは15～30重量部のトルエン等の非反応性の溶剤を用いてもよい。更に、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、140～220℃で重合触媒(例えば、オクタン酸錫)をポリエステル(b)及びラクタイドの合計量に対して50～2000ppmを添加する。ポリエステル(b)とラクタイドの仕込み比は、重量比でポリエステル(b):ラクタイド=10:90～90:10が好ましく、より好ましくは40:60～90:10、更により好ましくは50:50～90:10、特に好ましいのは50:50～85:15である。

【0066】用いる重合触媒としては、一般にエステル化触媒、開環重合触媒として知られる触媒はいずれも使用可能であり、例えば、Sn、Ti、Zr、Zn、Ge、Co、Fe、Al、Mn、Hf等のアルコキサイド、酢酸塩、酸化物、塩化物等が挙げられる。これらの中でも、錫粉末、オクチル酸錫、2-エチルヘキシル酸錫、ジブチルスズジラウレート、テトライソプロピルチタネート、テトラブトキシチタン、チタンオキシアセチルアセトナート、鉄(III)アセチルアセトナート、鉄(III)エトキサイド、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムアセチルアセトナートは、反応が早いので、好ましい。

【0067】次に、(2)乳酸とポリエステル(b)の共重合法について説明する。乳酸を公知慣用の方法で重縮合させポリ乳酸を得た後、これにポリエステル(b)を加え、更に重縮合反応を行うことで乳酸系ポリエステルを得ることができる。乳酸の重縮合は、様々な技術が開示されており、それらいずれかの方法で得られるポリ乳酸で良い。本発明においては、乳酸系ポリエステルの分子量が1万以上であれば耐衝撃性及び柔軟性の付与効果がみられるので、ポリ乳酸の分子量は、所望の乳酸系ポリエステルの分子量を考慮して、乳酸成分(a)とポリエステル成分(b)の仕込み比と、ポリエステル(b)の末端基数或いは分子量で適宜調整すればよい。なお、ポリ乳酸が高分子量であるほど、ポリエステル(b)添加後の共重合反応が短時間で、高分子量の乳酸系ポリエステルが得られるため好ましい。

【0068】また、ポリ乳酸の分子量をより高める方法



として、乳酸の重縮合時に溶媒を用いても良く、トルエン、キシレン、アニソール、ジフェニルエーテルなど水を共沸しやすい高沸点溶媒を選択使用することで、溶媒を水と共沸させ、これを乾燥剤等で脱水留去後、再度溶媒を反応系内に戻すことで重合を進める方法も可能である。この際上記で挙げた錫粉末等の重合触媒を使用すると反応が短時間になり更に好ましい。

【0069】乳酸の重縮合から得られたポリ乳酸と、ポリエステル(b)とを混合加熱して重縮合を進める際、仕込量に対して末端基量を調整するために、更にジオールやジカルボン酸を添加してもよい。重縮合の際の反応条件は、乳酸ブロックの分解、着色を防ぐため、220℃以下での反応が好ましく、分子量をより増加させるためには、上記で挙げた錫粉末、オクタン酸スズ等の重合触媒を添加して1KPa以下に減圧することが好ましい。更に、乳酸の重縮合反応時と同様に、溶媒を使用した共沸脱水重縮合反応を行うと、より高分子量の乳酸系ポリエステルが得られより好ましい。

【0070】続いて、(3)乳酸又はラクタイドから得られたポリ乳酸とポリエステル(b)とをエステル交換触媒の存在下、熔融混練することによりポリ乳酸-ポリエステルブロック共重合体を得る方法について説明する。ポリ乳酸と、ポリエステル(b)とを混合加熱して、上記で挙げたオクタン酸スズ等の重合触媒存在下にエステル交換反応を行う。反応条件は、乳酸ブロックの分解、着色を防ぐため、220℃以下での反応が好ましく、更に、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。また、ポリ乳酸は、乳酸或いはラクタイドどちらから得られたものでも構わないが、ポリ乳酸の分子量が高いほど、高分子量の乳酸系ポリエステルが得られるため好ましく、ポリ乳酸の分子量としては重量平均分子量で5万以上が好ましく、より好ましくは10万以上、更により好ましくは15万以上である。

【0071】また、ラクタイドは種々の溶剤に可溶であるため、トルエン、ベンゼン、キシレン、エチルベンゼン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジフェニルエーテル、クロロベンゼン等の溶媒を用いて溶解させ、上述の各製造法に供しても良い。ところで、本発明に用いる乳酸系ポリエステルは、その両末端又は片末端の水酸基、又はカルボキシル基が、カルボン酸又はアルコールで封止されていることが好ましい。これは、乳酸系ポリエステルの水酸基やカルボン酸が、ブレンド時に母体ポリマーの分子量を低下させる恐れがあり、該乳酸系ポリエステルの末端を封止しておくことは、この分子量低下防止に効果があるためである。特に、分子量が1万以下の乳酸系ポリエステルを用いる場合は、末端基数が多いので封止した方が好ましい。

【0072】さらに乳酸系ポリエステルの共重合後に、溶媒により重合触媒を抽出除去するか、又は触媒失活剤により重合触媒を失活させることにより、乳酸系ポリエ

ステルの保存安定性を更に向上させることができる。

【0073】熔融混練する際、それらポリ乳酸や乳酸系ポリエステル中に残存する重合触媒が逆反応し分解促進する場合があるため、これを防止する為に、これらの製造の際用いた重合触媒を除去又は失活させておくことが好ましい。

【0074】重合触媒を除去する具体的方法には、メタノール/塩酸水溶液、アセトン/塩酸水溶液或いはこれらの混合液に、乳酸系ポリエステルの樹脂ペレットをつけ込んだり、乳酸系ポリエステルの溶液状態で上記溶液に混合してポリマーを沈殿化させながら洗浄するような方法が挙げられる。このような方法により、微量な残留モノマーや、オリゴマーなども同時に洗浄除去することが可能である。

【0075】また、乳酸系ポリエステルの製造もしくは製造後に触媒失活剤を添加して重合触媒を失活させることができる。触媒失活剤は、通常、キレート様の形態で乳酸系ポリエステル中の重合触媒に付着し乳酸系ポリエステルに含有されるが、更に溶剤洗浄等により除去してもよい。

【0076】触媒失活剤の添加量は、乳酸系ポリエステルの製造の際に用いる触媒の種類、反応条件によって異なるが、用いられた重合触媒を失活させる量であれば良く、乳酸系ポリエステル重合反応終了後のポリマー取り出し前や混練時に、通常、使用触媒1重量部に対し、0.001~10重量部、好ましくは、0.1~5重量部、より好ましくは0.5~3重量部を添加する。また製造された乳酸系ポリエステルの、触媒失活剤を添加、混練してもよい。

【0077】本発明に用いる触媒失活剤は、特にキレート化剤及び/又は酸性リン酸エステル類が好ましい。キレート化剤としては、特に限定されないが、例えば、エチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム、しゅう酸、リン酸、ピロリン酸、アリザリン、アセチルアセトン、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレントトラミン六酢酸、カテコール、4-tert-ブチルカテコール、L(+)-酒石酸、D-酒石酸、グリシン、クロモトローブ酸、ベンゾイルアセトン、クエン酸、没食子酸、ジメルカプトプロパノール、トリエタノールアミン、シクロヘキサジアミン四酢酸、ジトルオイル酒石酸、ジベンゾイル酒石酸が挙げられる。

【0078】また、酸性リン酸エステル類は、ヒドロキシカルボン酸系ポリエステル中に含有される触媒の金属イオンと錯体を形成し、触媒活性を失わせ、ポリマー鎖の切断抑制効果を示す。酸性リン酸エステル類としては、酸性リン酸エステル、ホスホン酸エステル、アルキルホスホン酸など及びその混合物を指すものである。

【0079】酸性リン酸エステル類としては、例えば、米国特許第5686540号明細書に挙げられるような従来公知の酸性リン酸エステル、ホスホン酸エステル、

アルキルホスホン酸等及びその混合物が挙げられる。酸性リン酸エステル類成分は有機溶剤との溶解性がよいため作業性に優れ、乳酸系ポリエステルとの反応性に優れ、重合触媒の失活に優れた効果を示す。

【0080】上記した何れの乳酸系ポリエステルの製造方法であっても、共重合反応の重合転化率は特に制限されるものではないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で重合転化率を測定しながら、160～180℃で、1.5時間以上、好ましくは2.5時間以上、より好ましくは3時間以上反応させることにより、重合添加率が90～99%に達することが望ましい。

【0081】本発明の乳酸系ポリエステルは、開環共重合の場合、通常の反応釜を使用して製造することも可能であり、これを連続製造に対応したCSTR式の製造装置を用いることができる。より高粘度のものに関しては、通常の反応釜を使用した共重合反応では攪拌効率が低下し、局部加熱による着色や反応率の低下を招く。このような場合には、均一に攪拌され、せん断応力の小さいスタティックミキサーの使用が好ましい。

【0082】また、スタティックミキサーのみで本反応を行うこともできるが、粘度が低い段階では通常の反応釜を使用し、重合後期の高粘度化する前にスタティックミキサーを使用する方法が重合開始剤を均一に混合するという意味で更に好ましい。乳酸系ポリエステルの室温における粘弾性は、共重合に用いる脂肪族ポリエステルを構成するジオールの主鎖の炭素原子数が多いほど軟質となる。また、ダイマー酸と併用されるジカルボン酸量が増えるに従い軟質となる。

【0083】次に、本発明に用いるポリ乳酸及び乳酸系ポリエステル(A1)を含有する乳酸系ポリエステル組成物(A)又はポリ乳酸及び乳酸系ポリエステル(B1)を含有する乳酸系ポリエステル組成物(B)(以下、特に乳酸系ポリエステル組成物(A)と乳酸系ポリエステル組成物(B)とを区別する必要がない場合、単に「乳酸系ポリエステル組成物」と記す場合がある。)について説明する。

【0084】本発明に用いる乳酸系ポリエステル組成物に用いるポリ乳酸の重量平均分子量は、特に限定されるものではないが、一般的に重量平均分子量50,000以上が好ましく、70,000以上がより好ましく、100,000以上が特に好ましく、かつ500,000以下のものが好ましい。

【0085】本発明に用いる乳酸系ポリエステルの、そのままポリ乳酸と混練してもよいし、予めポリ乳酸と高濃度でブレンドしたマスターバッチの状態で行うこともできる。

【0086】本発明に用いる乳酸系ポリエステル組成物を構成する乳酸系ポリエステルと、ポリ乳酸の混練比は本発明の効果が達成する比率であればよく、好ましくは

乳酸系ポリエステル：ポリ乳酸＝3：97～70：30であり、更に好ましくは5：95～50：50、特に好ましくは5：95～40：60である。この組成比の範囲内では、ブレンド物の耐熱性、耐衝撃性、ブリードアウト性がバランス良く改善される。

【0087】乳酸系ポリエステルとポリ乳酸との混練条件は、ポリ乳酸の融点以上での混練となるが、本発明に用いる乳酸系ポリエステルの融点が140℃～170℃であることから、180～200℃前後であることが好ましい。200℃を大きく超える場合は、ポリ乳酸の分子量低下をふまえて、混練時間や混練回転数などを調整する必要がある。

【0088】混練機器は、押し出し機やニーダー、バッチ式混練機などが用いられる。また、反応釜中での混練や、粘性の高い場合はスタティックミキサーを用いたブレンドも可能である。溶剤を用いての湿式ブレンドでも同様なブレンドが可能であるが、溶剤を脱揮する際には、高温下で減圧し、ポリマーの分離を防ぐため短時間で行う方が好ましい。

【0089】本発明に用いる乳酸系ポリエステル組成物は優れた耐衝撃性を示すことから、基材層又はヒートシール層として用いた場合、例えば、250μmの無延伸フィルムあるいは延伸フィルムで0.2J以上、好ましくは0.3～5Jのすぐれたデュポン衝撃強度を有し、または、延伸熱セットシートで1J以上、好ましくは1～10Jのすぐれたフィルムインパクトを呈する。

【0090】さらに、本発明に用いる乳酸系ポリエステル組成物は優れた柔軟性を示すことから、基材層又はヒートシール層として用いた場合、JIS-K-7198、A法に準拠した測定法で室温で、0.5～3.0GPaの範囲、より好ましくは0.6～2.4GPaの範囲のすぐれた貯蔵弾性率(E')を示す。

【0091】また、本発明に用いる乳酸系ポリエステルのポリ乳酸に添加して得られる乳酸系ポリエステル組成物は優れた透明性を維持することができる。例えば、ポリ乳酸100重量部に対し乳酸系ポリエステル30重量部を添加した厚さ250μmのプレスシートのヘイズ値は35%以下、より好ましくは1～30%、さらに好ましくは1～25%である。

【0092】ただし、フィルム又はシートの境目は明確に区別されていないため、本発明では、フィルムおよびシートを総称してフィルムと言うものとする。

【0093】本発明に用いる乳酸系ポリエステルを含んだ乳酸系ポリエステル組成物はすぐれたブリードアウト抑制効果を呈し、例えば、10×10cm正方形、250μm厚の無延伸及び延伸シートを35℃、湿度80%の恒温恒湿器に放置したとき、該成形品表面から60日以上ブリード物が現れない。

【0094】本発明の基材層、又はヒートシール層に用いられる、ポリ乳酸、又はポリ乳酸と乳酸系ポリエステ

ルを含む乳酸系ポリエステル組成物は、良好な生分解性を有し、海中に投棄された場合でも、加水分解、生分解等による分解を受ける。このため海水中では数カ月間に樹脂としての強度が劣化し、外形を保たないまでに分解可能である。また、コンポストを用いると、更に短期間で原形をとどめないまでに生分解され、また焼却しても有毒ガスや有毒物質を排出することはない。

【0095】次に、本発明のヒートシールフィルムについて説明する。本発明のヒートシールフィルムの厚みは特に制限されるものではないが、積層された状態で厚み $5000\mu\text{m}$ 以下の板状のものが好ましい。また、基材層の厚みも特に制限されるものではないが、 $5\sim3000\mu\text{m}$ が好ましく、強度と経済性から $5\sim200\mu\text{m}$ がより好ましく、さらに $5\sim100\mu\text{m}$ の範囲のものも好ましく用いられる。ヒートシール層の厚みも特に制限されるものではないが、成膜性の観点から $1\sim30\mu\text{m}$ が好ましく、シールやせ、経済性を考慮するとより好ましくは $2\sim20\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $3\sim10\mu\text{m}$ である。

【0096】本発明のヒートシールフィルムは必要に応じて第二、三成分として他のポリマーや可塑剤、安定剤、酸化防止剤、ブロッキング防止剤、防曇剤、着色剤等の公知慣用の添加剤を表面に塗布、又は該フィルムを構成する樹脂中に添加しても良い。他のポリマーとしては脂肪族ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリヒドロキシブチレート・ヒドロキシバリレート、スターチ系ポリマー等が含まれていても良い。

【0097】該添加剤としては、3-ブタンジオールとアジピン酸等のポリエステル系可塑剤やフタル酸ジオクチル、ポリエチレングリコールアジピン酸等の可塑剤、エポキシ化大豆油、カルボジイミドの様な安定剤、2,6-ジ-第三ブチル-4-メチルフェノール(BHT)、ブチル・ヒドロキシアニソール(BHA)の様な酸化防止剤、シリカ、タルクの様なブロッキング防止剤、グリセリン脂肪酸エステル、クエン酸モノステアリルの様な防曇剤、酸化チタン、カーボンブラック、群青の様な着色剤等が挙げられる。

【0098】熱融着を利用した接着方法にはヒートシール法、インパルスシール法、溶断シール法、インパルス溶断シール法、超音波シール法、高周波シール法等があるが中でもヒートシール法、インパルスシール法、溶断シール法が一般的によく用いられる。本発明のヒートシールフィルムは、基材層とヒートシール層を積層するが、その積層方法は2台以上の押出機による共押出成膜法が最も実用的である。他に予め成膜した基材層にヒートシール層を溶融押出ラミネートする方法、予め成膜した基材層及びヒートシール層を接着剤を介してラミネートする方法等があげられる。

【0099】基材層には金属または金属酸化物が蒸着されていても良いし、印刷が施されていても良いし、それ

らの処理が2種以上されていても良い。

【0100】ヒートシールフィルムの基材層又はヒートシール層の押出成膜方法及びその条件について述べる。一般的に乳酸系ポリマーは吸湿性が高く、加水分解性も強いので水分管理が必要であり、一般的な単軸押出機を用いて押出成形する場合には、成膜前にポリ乳酸又は乳酸系ポリエステル組成物を真空乾燥器等により除湿乾燥する必要がある。また、ベント式2軸押出機による成膜は脱水効果が高く乾燥工程を省略できるため効率的な成膜が可能である。

【0101】ポリ乳酸又は乳酸系ポリエステル組成物を成膜する際の溶融押出温度は、特に制限されないが、通常 $150\sim250^{\circ}\text{C}$ の範囲である。溶融押出されたシートは所定の厚みになるようにキャストイングされ、必要により冷却される。その際シート厚みが厚い場合はタッチロール、エアナイフ、薄い場合には静電ピンニングを使い分けることにより均一なフィルム、シートとする。溶融押出を行うリップの間隔は、 $0.2\sim3.0\text{mm}$ とするが、成膜性を考えるならば $0.2\sim1.5\text{mm}$ が好ましい。

【0102】次に積層方法についての具体的な説明をする。共押出成膜によるヒートシールフィルムの作製方法としては基材層とヒートシール層とを別個の押出機により溶融・混練しTダイ内あるいはそれ以前のフィードブロック内等で積層し、Tダイを通して成膜を行う。押出成膜方法及び条件は基本的には先に述べたところに従う。

【0103】基材層とヒートシール層の接着性が悪い場合には、その中間層に接着層を有していても良い。接着層に使用する樹脂としてはポリオレフィン等に特殊な官能基を導入したコポリマー、ブテン系共重合体、ポリエチレンイミン、変性セルロース等がよい。接着層の厚みとしては $0.5\sim20\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

【0104】溶融押出ラミネートは繰り出し機で送られた基材層と押出機からラミネーター用Tダイへ導びかれたヒートシール層とをラミネーターで接着し積層化する方法である。ヒートシール層の押出成膜方法及び条件は基本的には先に述べたところに従う。基材層とヒートシール層との接着性が悪い場合には、基材層をラミネーターへ送る前にコロナ放電処理、フレームプラズマ処理、クロム酸処理等の化学エッチング処理、オゾン・紫外線処理等の表面処理、サンドブラスト等の表面凹凸処理により接着性の向上を行うか、もしくは適当なアンカーコート剤を選択することにより接着性の向上を行うこともできる。

【0105】予め作られた基材層とヒートシール層とを張り合わせるラミネートの方法としては、ウェットラミネート、ドライラミネート等が挙げられる。この場合基材層もしくはヒートシール層に接着剤を塗布後ラミネートする必要がある。ウェットラミネートの場合、接着剤

としてはカゼイン、ゼラチン等の蛋白質系、澱粉、セルロース誘導体等の含水炭素系、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、アクリル変性の酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂等の合成樹脂型が挙げられる。

【0106】ドライラミネートの場合の接着剤としてはポリエーテルポリウレタンポリイソシアネート、ポリエステルポリウレタンポリイソシアネート等の末端にイソシアネート基を組み込んだような一液反応型や、ポリエステルポリオール、ポリエステルポリウレタンポリオール等のポリエステル系樹脂あるいはポリエーテルポリウレタンポリオール等のポリエーテル系樹脂の水酸基を持った主剤とイソシアネート基を持つ硬化剤とを混合して用いる二液反応型のウレタン系が挙げられる。これら接着剤の塗布量としては $1\sim 5\text{ g/m}^2$ 程度が好ましい。

【0107】本発明で言う耐熱性とは、加工温度や使用時においてフィルム、シートまたはその加工物がある程度弾性を保持し、外観を損ねたりあるいは変形しない、実用上の耐熱性を意味する。フィルム、シートまたはそれらを加工した袋、ケース、軽量容器等の加工物は、通常の輸送や保管の際にも、輸送コンテナ、倉庫内等に密閉状態におかれるため、もし温度管理がなければ、夏場等では $50^\circ\text{C}$ 以上の雰囲気温度にさらされることが少なくない。従って、それ以上の耐熱温度が実用上必要となる。

【0108】耐熱性を付与するために基材層に使用する乳酸系ポリエステル組成物(A)を結晶化するが、その加熱処理方法として熱セット法を説明する。熱セットを行う場合、乳酸系ポリエステル組成物(A)を使用する基材層単独で行っても良く、また基材層とヒートシール層との積層状態で行っても良い。

【0109】温度、時間については特に限定されないが、適正な結晶化速度を得るには加熱温度を乳酸系ポリエステル組成物(A)の結晶化温度( $T_c$ )より $40^\circ\text{C}$ 低い温度から融点( $T_m$ )未満の範囲とすることが好ましい。中でも熱セット温度は良好な面状態、良好な耐熱性を得るために結晶化温度( $T_c$ )からそれより $40^\circ\text{C}$ 高い温度の範囲が特に好ましい。

【0110】更に熱セット前あるいは同時に延伸処理を行えば結晶化速度を速められ、 $5\sim 30$ 秒程度の短い加熱処理時間で耐熱性を向上できる。更にこれは配向による結晶化を伴うため、乳酸系ポリエステル組成物の良好な透明性を保持したまま耐熱性を向上できる。

【0111】この延伸処理方法は、特に制限されないが、乳酸系ポリエステル組成物を溶融押出した直後、若しくは保存後のシートに圧延、縦一軸延伸、横一軸延伸、同時二軸延伸、逐次二軸延伸のいずれかにより行う。また延伸処理は乳酸系ポリエステル組成物(A)を使用する基材層単独で行っても良く、基材層とヒートシール層との積層状態で行っても良い。

【0112】この際の加熱温度条件としては、基材層の

ガラス転移温度( $T_g$ )から融点未満が好ましく、特にガラス転移温度からガラス転移温度( $T_g$ )より $50^\circ\text{C}$ 高い温度範囲が好ましいが、中でも基材層のガラス転移温度( $T_g$ )より $10\sim 40^\circ\text{C}$ 高い温度範囲がシートの面状態が良いことから特に好ましい。延伸倍率としては面倍率が $1.4\sim 1.6$ 倍の範囲で面状態、透明性が良好であるが $2\sim 1.6$ 倍の範囲が更に好ましい。

【0113】熱セット方法には、強制対流させた空気あるいは赤外線ヒーター等の輻射熱で一定時間加熱する方法、又は熱板、金型、ロール上に一定時間接触させて加熱する方法が挙げられる。特にテンターと呼ばれる装置を使用する方法は、加熱した空気を強制対流させ、シートもしくはフィルムに連続的に熱セットを行うことができ、生産性に優れる。この装置は延伸処理を目的とした装置であるため、延伸・熱セットが短時間で生産性に優れる。ヒートシールフィルムの結晶化を効率的に進めることができる。

【0114】また、ヒートシールフィルムを真空成形、真空圧空成形、熱板圧空成形、深絞り真空成形等の加熱成形方法により食品、飲料、薬品、雑貨等の内容物を剛性をもって包装する軽量容器に成形する場合の熱セットは、成形する金型上で行うのが良い。この時の熱セット条件になる金型温度、時間は特に限定されないが先に述べた熱セット温度から選択される。

【0115】本発明のヒートシールフィルムは、一般家庭での実用上で問題のない $60^\circ\text{C}$ 以上の耐熱性を有するものであり、動的粘弾性の温度依存性に関する試験法(JIS-K-7198、A法)で、乳酸系ポリエステル組成物(A)の融点より $20^\circ\text{C}$ 低い温度以下での貯蔵弾性率( $E'$ )の最低値が $40\text{ MPa}$ 以上である。

【0116】 $40\text{ MPa}$ より貯蔵弾性率( $E'$ )が小さいと、 $50\sim 60^\circ\text{C}$ で良好な弾性を得られず、容器内に内容物があつた場合、その荷重により変形を生じ、内容物を支えられない。常温使用時の柔軟性も考慮すると貯蔵弾性率( $E'$ )は最大 $4,000\text{ MPa}$ の範囲に調節することが好ましい。更には $80^\circ\text{C}$ 以上の高い耐熱温度を得る場合には、貯蔵弾性率( $E'$ )は $90\text{ MPa}$ 以上にすることがより好ましい。

【0117】この動的粘弾性の温度依存性に関する試験は、昇温速度 $2^\circ\text{C}/\text{分}$ で行う。本発明で言うガラス転移温度( $T_g$ )、結晶化温度( $T_c$ )、融点( $T_m$ )はJIS-K-7121に規定される $T_{ig}$ 、 $T_{pc}$ 、 $T_{pm}$ であり、昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で行う。ここで言う非晶性の乳酸系ポリマーとは、JIS-K-7121を使用し、融点のピークが認められないものを指す。軟化温度の測定はJIS-K-7206、A法により行うものである。

【0118】また、本発明のヒートシールフィルムは、基材層又はヒートシール層に用いられる乳酸系ポリエステル組成物に由来する優れた耐衝撃性を示す。例えば、

基材層250 $\mu$ m、ヒートシール層15 $\mu$ mで構成される積層フィルムは、延伸又は無延伸のもので0.2J以上、好ましくは0.3~5Jのすぐれたデュポン衝撃強度を有し、または、延伸熱セットしたものは1J以上、好ましくは1~10Jのすぐれたフィルムインパクトを呈する。

【0119】さらに、本発明のヒートシールフィルムは、基材層又はヒートシール層に用いられる乳酸系ポリエステル組成物に由来する優れた柔軟性を示す。例えば、基材層250 $\mu$ m、ヒートシール層15 $\mu$ mで構成される積層フィルムは、JIS-K-7198、A法に準拠した測定法で室温で、0.5~3.0GPaの範囲、より好ましくは0.6~2.4GPaの範囲のすぐれた貯蔵弾性率(E')を示す。

【0120】本発明のヒートシールフィルムは、基材層に用いられる乳酸系ポリエステル組成物又はヒートシール層に用いられるポリ乳酸又は乳酸系ポリエステル組成物に由来し、優れたブリードアウト抑制効果を呈し、特に、延伸フィルム又はシートであっても優れたブリードアウト抑制効果を有するため好ましい。例えば、10×10cm正方形、250 $\mu$ m厚の無延伸、及び35 $\mu$ mの延伸シートを35℃、湿度80%の恒温恒湿器に放置したとき、該成形品表面から60日以上ブリード物が現れない。

【0121】本発明のヒートシールフィルムは、ヒートシール層を互いにシール面とすることによって優れたシール強度が得られる。また、基材層とヒートシール層をシール面としても有効なシール強度が得られる。例えば、熱融着後のシール強度は、JIS-Z-1710に準拠した測定値で、下限が1N/15mm以上、好ましくは2N/15mm以上、より好ましくは4N/15mm以上、さらに好ましくは8N/15mm以上である。上限は特に限定されるものではないが50N/mm以下、好ましくは15N/mm以下である。例えば、イーザーオープンシールと呼ばれる比較的弱いシール強度が要求される分野では4~8N/15mm程度が必要であり、さらに比較的強いシール強度が要求される分野でも8N/15mm以上の強度が必要であるが、本発明のヒートシールフィルムはこれら種々の要求特性、分野で用いることができる。

【0122】本発明のヒートシールフィルムの熱融着が可能になる温度(シール開始温度)は80℃付近である。これ以上の温度で熱融着することにより良好なシール強度が得られる。

【0123】また、本発明の熱融着可能な乳酸系ポリマー積層体からなるヒートシールフィルムは、一般的な耐熱性が要求される包装容器に使用でき、特に包装容器として包装又は収納を目的とした包装袋、ケース、及び熱成形してなる軽量容器の製造に適する。

【0124】ここで包装袋とは一般に用いられている袋

であり、合成樹脂フィルムを折り曲げまたは接着等の方法によりシールしたもので平面的、場合によっては立体的な包装材形態である。これを使用した包装の対象としては野菜、菓子、パン等の食品または雑貨あるいは米、肥料等があるが、ここで得られたヒートシールフィルムは折り曲げあるいは熱融着してなる包装袋としてこれら各用途に使用できる。

【0125】ケースとはシートの折り曲げ加工等により箱状等にまたは折り曲げ加工しないで円筒状に立体的に加工し、場合によっては端部を熱融着等により接着し真空成形、圧空成形等の熱成形によらないで作製される立体的包装材である。これを使用した包装の対象としては化粧品、文具、小型電気製品、玩具、雑貨等がある。

【0126】またケースと言われる別の形態として一方を折り曲げ他の端面を熱融着するか、あるいは二方を熱融着して残る二方を開放した書類等を平面的に収納するものがある。ここで得られたヒートシールフィルムは折り曲げあるいは熱融着してなるケースとしてこれら各用途に使用できる。

【0127】軽量容器とはフィルムまたはシートを真空成形、真空圧空成形、熱板圧空成形あるいは深絞り真空成形等の熱成形方法を用いて立体的に成形される包装材である。その形態により本体と蓋またはトレーあるいはフードパック、プリスターパック、PTP包装、液体を充填するカップ等がある。軽量容器に包装される対象としては野菜、畜肉類、惣菜、菓子、パン、揚げ物等の固形物食品類あるいはゼリー、ジャム、プリン等の充填する食品、乳製品、ジュース等の飲料、錠剤等の薬品、雑貨等がある。

【0128】本発明で得られたヒートシールフィルムは、優れた熱融着性、日常的な耐熱性を有し、各種の食品、飲料、薬品、雑貨等の包装または収納を目的とした包装材、特に袋、ケース及び熱成形してなる軽量容器に好適に使用できるものである。

【0129】

【実施例】本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例中とくに断りがないかぎり「部」、「%」は「重量部」、「重量%」を意味するものとする。

【0130】本実施例における各測定及び評価は下記方法で行った。

(1) シール強度

シール強度の測定は、得られた2枚の積層フィルムのヒートシール層を互いに合わせてシール面とし、ヒートシーラー(テスター産業製)により熱融着した。その後、引張試験機(島津製作所社製)にて180°剥離試験を実施し、ヒートシール法による熱融着の接着強度をシール強度として測定した。

【0131】ただし、シール条件はシールバー温度60~140℃、シール圧2kgf/cm<sup>2</sup>(1.9×10

5 Pa)、シール時間1秒(使用したシルバー寸法は10×300mm)で行った。シール強度測定はJIS-Z-1707に準拠した方法により測定した。

#### 【0132】(2)耐熱性

耐熱性の評価は、下記の通り行った。即ち、得られた積層フィルムを20cm四方の大きさに切り出し、中央に300gの重りを置き、それを包むように四隅を結束し、簡易的な試験袋を作製した。これを60℃、80℃の各試験温度のエアーオープン中に結束部分が上になるように宙吊りし20分後の重りの影響によるフィルムの状態を観察した。宙吊り時の試験袋の長さは13.5cmとなるよう調整した。特に変化が見られなかったものは○(試験袋の長さが14cm以内のもの)。重りにより著しく伸長し変形したもの(試験袋の長さが15cmを越えるもの)、あるいは破袋して重りが落下したものは×。その間の状態を△として評価した。

#### 【0133】(3)貯蔵弾性率

貯蔵弾性率( $E'$ )の測定は、JIS-K-7198、A法を使用し結晶性乳酸系ポリマー(A)の融点より20℃低い温度での貯蔵弾性率( $E'$ )又は20℃での貯蔵弾性率( $E'$ )の測定からその値を求めた。

#### (4)透明性

透明性の評価は、JIS-K-7105に準拠した方法によりヘイズ値を求め行った。

#### (5)熱的物性

樹脂の融点、ガラス転移温度、結晶化温度は、JIS-K-7121に準拠した方法により求めた。樹脂の軟化温度は、JIS-K-7206に準拠した方法により求めた。

#### (6)生分解性

生分解性の評価は、下記の通り行った。即ち、屋外コンポスト(容量100リットル)に生ゴミ5kgを入れ、その上に得られた積層フィルムから切り出した10cm四方の試験片を置いた。更に5cm程度の厚みの生ゴミを載せて1ヶ月後の試験片の状態を目視により評価した。尚、この試験は夏期に行った。評価基準は次の通り。著しく物性の劣化があり、形状の維持が難しいものは○。変形、白化はあるが形状を維持しているものは△。白化、変形等がなく試験開始前の状態を維持しているものは×とした。

#### 【0134】(7)衝撃強度評価

JIS-K-5400のデュポン衝撃強度測定法を用いて、一定重さの重錘の高さを等間隔に変えて落下させ、破壊の有無により、得られたシートの50%破壊エネルギーを求めた。シートを打突する部位は鋼製であり、半径6.3mmの滑らかな半球状のものを用了。(ウエシマ製作所社製デュポン衝撃試験機を使用)。

#### (8)ブリードアウト性

ブリードアウト性の測定はフィルム又はシートを、35℃、湿度80℃に保ったタバイエスペック社製恒温恒湿

器PR-2F中に放置した。毎日フィルムの状態を観察し、ブリードアウトが始まる日数で評価した。

#### 【0135】<製造例>

(製造例1;ポリエステル単位(b-1)の作製)攪拌器、精留器、ガス導入管を付した1Lフラスコに、セバシン酸を100重量部、ジカルボン酸のモル当量に対して1.35モル当量のプロピレングリコールを仕込み、窒素気流下で150℃から1時間に10℃ずつ昇温させながら加熱攪拌した。

【0136】生成する水を留去しながら220℃まで昇温し、1時間後、エステル交換触媒としてチタニウムテトラブトキシドモノマーを80ppm添加し、0.1KPaまで減圧して6時間攪拌した。その結果、ポリエステル単位として脂肪族ポリエステル(b-1)を得た。ゲルパーエミーションクロマトグラフィー(GPCと略する。東ソー株式会社製HLC-8020、カラム温度40℃、テラギドロフラン溶媒使用。以下同じ。)で測定した結果、このポリマーの数平均分子量は28,000、重量平均分子量は52,000であった。

【0137】(製造例2;ポリエステル単位(b-2)の作製)攪拌器、精留器、ガス導入管を付した1Lフラスコに、コハク酸(以下、SuAと省略する。)100重量部、ジカルボン酸のモル当量に対して1.35モル当量のプロピレングリコールを仕込み、窒素気流下で150℃から1時間に10℃ずつ昇温させながら加熱攪拌した。生成する水を留去しながら220℃まで昇温後、4塩化ハフニウム70ppmを添加し攪拌した。3時間後、0.1KPaまで減圧して6時間攪拌して、GPCを用いたポリスチレン換算による数平均分子量( $M_n$ )が20,000、重量平均分子量( $M_w$ )が30,000のポリエステル単位として脂肪族ポリエステル(b-2)を得た。

【0138】(製造例3;乳酸系ポリエステル(A1-1)、(A1-2)の作製)先に作製した脂肪族ポリエステル(b-1)、(b-2)それぞれについて50重量部とL-ラクタイド50重量部、及びラクタイドと各ポリエステル合計量に対してトルエン10重量部とをセパラブルフラスコに取り、180℃で溶融した。溶液が均一になってからオクタン酸スズ300ppmを添加し、180℃で2.5時間攪拌した。

【0139】重合終了後にエチルヘキサン酸ホスフェートを600ppm添加し、0.5KPaに減圧、1時間攪拌、残留ラクタイドを除去した。脂肪族ポリエステル(b-1)から得られた乳酸系ポリエステル(A1-1)はGPCで数平均分子量33,000、重量平均分子量57,000、ガラス転移温度( $T_g$ )53度、脂肪族ポリエステル(b-2)から得られた乳酸系ポリエステル(A1-2)はGPCで数平均分子量24000、重量平均分子量36,000ガラス転移温度( $T_g$ )57℃であった。

【0140】（製造例4；乳酸系ポリエステル（B1-1）、（B1-2）の作製）先に作製した脂肪族ポリエステル（b-1）、（b-2）それぞれについて50重量部と、L-ラクタイド45重量部、D-ラクタイド5重量部及びこれらラクタイドと各ポリエステルの合計量に対してトルエン10重量部とをセパラブルフラスコに取り、180℃で熔融した。溶液が均一になってからオクタン酸スズ300ppmを添加し、180℃で2.5時間撹拌した。重合終了後にエチルヘキサン酸ホスフェートを600ppm添加し、0.5KPaに減圧、1時間撹拌、残留ラクタイドを除去した。脂肪族ポリエステル（b-1）から得られた乳酸系ポリエステル（B1-1）はGPCで数平均分子量33,000、重量平均分子量57,000、脂肪族ポリエステル（b-2）から得られた乳酸系ポリエステル（B1-2）はGPCで数平均分子量24000、重量平均分子量36,000であった。

【0141】（製造例5；ポリ乳酸（P1）の作製）L-ラクタイドを不活性ガス雰囲気中、温度185℃の条件下で1時間撹拌後、エステル化触媒としてオクタン酸錫を0.02重量部加えて8時間反応を行った。この後、失活剤として酸性リン酸エステル0.04重量部を加え混練した。得られたポリ乳酸（以下、P1と称する）は無色透明な樹脂で、重量平均分子量はGPCの測定結果から25万、ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）は59℃、結晶化温度（T<sub>c</sub>）は110℃、融点（T<sub>m</sub>）は176℃であった。

【0142】（製造例6；ポリ乳酸（P2）の作製）L-ラクタイド70モル%、D-ラクタイド30モル%を不活性ガス雰囲気中、温度165℃の条件下で1時間撹拌後、エステル化触媒としてオクタン酸錫を0.02重量部加えて8時間反応を行った。この後、失活剤として酸性リン酸エステル0.04重量部を加え混練した。得られたポリ乳酸（以下、P2と称する）は無色透明な樹脂で、重量平均分子量はGPCの測定結果から27万、ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）は52℃、融点（T<sub>m</sub>）は見られなかった。

#### 【0143】＜参考例＞

（参考例1）本発明のヒートシールフィルムの基材層として用いられる乳酸系ポリエステル組成物（A）、該組成物（A）からなる単層シート又はフィルムについて、下記評価試験を行った。

【0144】（乳酸系ポリエステル組成物（A）の評価）表1に示したポリ乳酸（PLAと称する）と製造例1で得られた乳酸系ポリエステル（A1-1）を、100℃で6時間加熱減圧乾燥し含む乳酸系ポリエステル組成物（A）を得た。ガラス転移温度、融点、20℃での

貯蔵弾性率（E'）、IZOD衝撃強度を測定し、その結果を表1にまとめて示した。

【0145】（フィルムのデュボン衝撃値、ブリードアウト性の評価）表1に示したポリ乳酸（PLAと称する）と乳酸系ポリエステル（A1-1）を、100℃で6時間加熱減圧乾燥し含む乳酸系ポリエステル組成物（A）を得た。この組成物を3.3gと、10cm×10cmの正方形をくり貫いた厚さ250μmのPETシートを厚さ100μmのPETシートではさみ、190℃で加熱溶融しながら20MPaの圧力で1分間プレスした。得られたフィルムを10分間水冷プレス機にかけ、該組成物からなるフィルムを取り出し24時間室温に放置した。得られた10cm×10cm、厚さ250μmのフィルムのデュボン衝撃値、ブリードアウト性を測定した。その結果を表1に示す。

【0146】（2軸延伸熱セットフィルム作製）表1に示したポリ乳酸（PLAと称する）と乳酸系ポリエステル（A1-1）を、100℃で6時間加熱減圧乾燥し含む乳酸系ポリエステル組成物（A）を得た。この組成物を小型熱プレスにより、195℃、5MPaの条件で3分間プレスした後、急冷を行い、200μmフィルム（縦12cm、横12cm）を作製した後、二軸延伸装置（岩本製作所製）を用いて、チャック間を10cmとし、延伸温度条件60℃、延伸速度10mm/秒で逐次延伸により、縦方向、横方向同倍率の2.5倍で延伸後、エアーオープン中で140℃、50秒熱セットし、厚さ約35μmの2軸延伸熱セットフィルムを得た。このようにして得た2軸延伸熱セットフィルムについて、デュボン衝撃値及びブリードアウト性を測定した。その結果を表1にまとめて示した。

【0147】（比較参考例1）ポリ乳酸（P1）を用いて、参考例1と同様の各評価、測定試験を行った。

【0148】（比較参考例2）L-ラクタイド100重量部に対して脂肪族系ポリエステル（重量平均分子量：3.5万）、セバシン酸50モル%、プロピレングリコール50モル%）10重量部を加えて、不活性ガスで雰囲気を置換し、170℃で1時間混合させ、エステル化触媒としてオクタン酸錫0.02重量部を加えて8時間反応を行った。この後、失活剤として酸性リン酸エステル0.04重量部を加え混練しポリマー（A'）を得た。得られたポリマー（A'）の重量平均分子量はGPCの測定結果から11万、ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）は49℃、結晶化温度（T<sub>c</sub>）は93℃、融点（T<sub>m</sub>）は162℃であった。このポリマー（A'）について参考例1と同様の各評価、測定試験を行った。

#### 【0149】

【表1】

		参考例 1	比較参考例 1	比較参考例 2
ポリ乳酸	ポリ乳酸名	P 1	P 1	—
	分子量(M <sub>w</sub> )(万)	2 5	2 5	—
	分子量(M <sub>n</sub> )(万)	1 6	1 6	—
	仕込量 (重量部)	1 0 0	1 0 0	0
乳酸系ポリエス テル	分子量(M <sub>w</sub> )(万)	5. 7	—	1 1
	分子量(M <sub>n</sub> )(万)	3. 3	—	6. 4
	仕込量 (重量部)	1 0	0	1 0 0
組成物、 又はポリマー	T <sub>g</sub> (°C)	5 3	6 0	5 5
	m <sub>p</sub> (°C)	1 7 2	1 7 5	1 6 8
	貯蔵弾性率(GPa)20°C	2. 2	3. 5	2. 1
	IZOD 衝撃強度(KJ/m <sup>2</sup> )	1 5. 1	2. 0	2. 2
250 μm	デュポン衝撃値 (J)	0. 4 8	0. 1 0	0. 1 5
フィルム	ブリード開始日数	1 年以上	1 年以上	6 ヶ月
35 μm 2 軸延	フィルムインパクト(J)	3	0. 7	2
伸熱セットフィルム	貯蔵弾性率(GPa)20°C	2. 7	3. 5	2. 1
	ブリード開始日数	1 年以上	—	2 日

【0150】＜実施例；ヒートシールフィルムの作製＞

（実施例 1、2）表 2 に示した基材層として用いるポリ乳酸（PLA と称する）と乳酸系ポリエステル（A1）とを含む乳酸系ポリエステル組成物（A）と、表 2 に示したヒートシール層として用いるポリ乳酸、又はポリ乳酸と乳酸系ポリエステル（B1）とを含む乳酸系ポリエステル組成物（B）を各々、表 2 に示す割合でドラムタンブラーを用いてブレンドし、真空乾燥機を用いて 80℃、2 時間の真空乾燥を行った。その後、乳酸系ポリエステル（A）とするブレンド乾燥樹脂を基材層に、ポリ乳酸（PLA と称する）、又はポリ乳酸と乳酸系ポリエステル（B1）とを含む乳酸系ポリエステル組成物（B）をヒートシール層にし、共押出機（田辺プラスチック社製）を使用して基材層（20 μm）、ヒートシール層（15 μm）構成の厚み 35 μm の積層フィルムを押出成膜した。

【0151】その後フィルムに 100℃のエアーオーブン中で 10 分間の熱セットを行った。得られた積層フィルムにおいて次の評価をした。得られた積層フィルムの熱的物性値、シール強度、耐熱性、融点より 20℃以下での貯蔵弾性率（E'）、透明性、生分解性、ブリード

アウト性の各測定結果を表 2 に示す。

【0152】各積層フィルム共、シール開始温度は 80℃付近であり、90℃以上においては 10 N/15 mm 以上の良好なシール強度を呈した。耐熱性については重りを用いた実試験において 60℃、80℃の試験温度で良好であった。この時、各積層フィルムの貯蔵弾性率（E'）の最低値は 90 MPa 以上である。また、作製したヒートシールフィルムは透明性、生分解性は良好であった。

【0153】（実施例 3）表 2 に示す作製したポリ乳酸（PLA と称する）と乳酸系ポリエステル（A1）とを含む乳酸系ポリエステル組成物（A）、ポリ乳酸と乳酸系ポリエステル（B1）とを含む乳酸系ポリエステル組成物（B）を、各々表 2 に示す割合でドラムタンブラーを用いてブレンドし、真空乾燥機を用いて 80℃、2 時間の真空乾燥を行った。その後、乳酸系ポリエステル組成物（A）を基材層、非晶性の乳酸系ポリエステル組成物（B）をヒートシール層となるように、共押出機（田辺プラスチック社製）を使用して基材層（80 μm）及びヒートシール層（60 μm）の構成を有する厚み 140 μm の積層シートを押出成膜した。



【0154】次に単発2軸延伸機（岩本製作所社製）により延伸温度70℃、予熱時間5分、延伸速度100%/分、延伸倍率2×2（縦×横）：面倍率4の条件で35μmの延伸フィルムを作製した。その後フィルムを枠に挟み固定し100℃のエアーオープン中で20秒間の熱セットを行った。

【0155】得られた積層フィルムの熱的物性、シール強度、耐熱性、融点より20℃低い温度での貯蔵弾性率（E'）、透明性、生分解性、ブリードアウト性の各測定結果を表2に示す。作製した積層フィルムのシール開始温度は80℃付近であり、90℃以上においては10N/15mmの良好なシール強度を呈した。耐熱性については重りを用いた実試験において60℃、80℃の試験温度で問題なかった。フィルムの透明性、生分解性は良好であった。

【0156】（実施例4）表3に示すポリ乳酸（PLAと称する）と乳酸系ポリエステル（A1）とを含む乳酸系ポリエステル組成物（A）、ポリ乳酸と乳酸系ポリエステル（B1）とを含む乳酸系ポリエステル組成物

（B）を各々表3に示す割合でドラムタンブラーを用いてブレンドし、真空乾燥機を用いて80℃、2時間の真空乾燥を行った。その後、乳酸系ポリエステル組成物（A）を基材層に、非晶性の乳酸系ポリエステル組成物（B）をヒートシール層となるように、押出機（田辺プラスチック社製）を使用して厚み25μmの2種の各単層フィルムを押出成膜した。

【0157】ここで乳酸系ポリエステル組成物（A）からなる単層フィルムだけを100℃のエアーオープン中で10分間熱セットを行った。その後、これら2種のフィルムの片面にそれぞれ30%ゼラチン溶液を塗布し、0.2MPaで圧着した後、乾燥を行った。その結果、外観の良好な積層フィルムが得られた。得られた積層フィルムの熱的物性、シール強度、耐熱性、融点より20℃低い温度での貯蔵弾性率（E'）、透明性、生分解性、ブリードアウト性の各測定結果を表3に示す。

【0158】作製した積層フィルムはシール開始温度が80℃付近であり、90℃以上においては10N/15mmの良好なシール強度を呈した。耐熱性については重りを用いた実試験において60℃、80℃の試験温度で問題なかった。積層フィルムの貯蔵弾性率（E'）の最低値は90MPa以上であった。フィルムの透明性、生分解性は良好であった。

【0159】（実施例5）表3に示すポリ乳酸（PLAと称する）と乳酸系ポリエステル（A1）とを含む乳酸系ポリエステル組成物（A）、ポリ乳酸と乳酸系ポリエステル（B1）とを含む乳酸系ポリエステル組成物

（B）を各々表3に示す割合でドラムタンブラーを用いてブレンドし、真空乾燥機を用いて80℃、2時間の真空乾燥を行った。その後、乳酸系ポリエステル組成物（A）を基材層に、非晶性の乳酸系ポリエステル組成物

（B）をヒートシール層となるように、共押出機（田辺プラスチック社製）を使用して基材層（20μm）の両面にヒートシール層（15μm）を形成し、50μmの積層フィルムを押出成膜した。その後、該フィルムを100℃のエアーオープン中で10分間の熱セットした。得られた積層フィルムの熱的物性値、シール強度、耐熱性、融点より20℃低い温度での貯蔵弾性率（E'）、透明性、生分解性、ブリードアウト性を測定した。結果を表3に示す。

【0160】当該フィルムのシール開始温度は80℃付近であり、90℃以上においては良好なシール強度を持っている。耐熱性評価については重りを用いた実試験において問題なかった。フィルムの透明性、生分解性は良好であった。

【0161】（実施例6）表4に示すポリ乳酸（PLAと称する）と乳酸系ポリエステル（A1）とを含む乳酸系ポリエステル組成物（A）、ポリ乳酸と乳酸系ポリエステル（B1）とを含む乳酸系ポリエステル組成物

（B）を、各々表4に示す割合でドラムタンブラーを用いてブレンドし、真空乾燥機を用いて80℃、2時間の真空乾燥を行った。その後、乳酸系ポリエステル組成物（A）を基材層に、非晶性の乳酸系ポリエステル組成物（B）をヒートシール層となるように、共押出機（田辺プラスチック社製）を使用して基材層（20μm）、ヒートシール層（15μm）構成の厚み35μmの積層フィルムを押出成膜した。

【0162】その後フィルムを100℃のエアーオープン中で10分間熱セットを行った。ここでヒートシール層を包装袋の内面として、得られた積層フィルム的一端を折り返し、包装袋の底部分を形成した。次に折り返し部分の両側をヒートシーラー（テスター産業製）を用い、ヒートシールし1方が開放した20cm四方の包装袋を作製した。作製した包装袋の外観は良好であり。シールした2方のシール強度も良好であった。シール条件は、シールバー温度90℃、シール圧0.2MPa、シール時間1秒（使用したシルバー寸法は10×300mm）で行った。

【0163】得られた積層フィルムの耐熱性、融点より20℃低い温度での貯蔵弾性率（E'）、透明性、生分解性、ブリードアウト性の各測定結果を表4に示す。本発明の積層フィルムの耐熱性評価において、包装袋に特に変形、破れは見られなかった。生分解性評価は生ゴミを詰めた包装袋を試験片として実施例1、2で行った方法と同様に評価したが、生分解性は良好であった。

【0164】（実施例7）表4に示すポリ乳酸（PLAと称する）と乳酸系ポリエステル（A1）とを含む乳酸系ポリエステル組成物（A）、ポリ乳酸と乳酸系ポリエステル（B1）とを含む乳酸系ポリエステル組成物

（B）を、各々表4に示す割合でドラムタンブラーを用いてブレンドし、真空乾燥機を用いて80℃、2時間の

真空乾燥を行った。その後、乳酸系ポリエステル組成物(A)を基材層に、非晶性の乳酸系ポリエステル組成物(B)をヒートシール層となるように、共押出機(田辺プラスチック社製)を使用して基材層(20 $\mu$ m)、ヒートシール層(15 $\mu$ m)構成の厚み35 $\mu$ mの積層フィルムを押出成膜した。

【0165】その後フィルムを100℃のエアーオープン中で10分間熱セットした。ここでヒートシール層を包装袋の内面として得られた積層フィルム的一端を折り返し、包装袋の底部分を形成した。次に折り返し部分の両側を溶断シールし1方が開放した20cm四方の包装袋を作製した。作製した包装袋の外観は良好であり、シールした2方のシール強度も良好であった。シール条件はシールバー温度300℃で行った。

【0166】得られた積層フィルムの耐熱性、融点より20℃低い温度での貯蔵弾性率(E')、透明性、生分解性、ブリードアウト性の各測定を行った。結果を表4に示す。耐熱性は、包装袋に特に変形、破れはなく良好であった。生分解性評価は生ゴミを詰めた包装袋を試験片として実施例1、2で行った方法と同様に評価したが、生分解性は良好であった。

【0167】(実施例8)表4に示すポリ乳酸(PLAと称する)と乳酸系ポリエステル(A1)とを含む乳酸系ポリエステル組成物(A)、ポリ乳酸と乳酸系ポリエステル(B1)とを含む乳酸系ポリエステル組成物(B)を、各々表4に示す割合でドラムタンブラーを用いてブレンドし、真空乾燥機を用いて80℃、2時間の真空乾燥を行った。その後、乳酸系ポリエステル組成物(A)を基材層に、非晶性の乳酸系ポリエステル組成物(B)をヒートシール層となるように、共押出機(田辺プラスチック社製)を使用して基材層(20 $\mu$ m)、ヒートシール層(15 $\mu$ m)構成の厚み35 $\mu$ mの積層シートを押出成膜した。

【0168】その後シートに100℃のエアーオープン中で10分間熱セットをした。ここでヒートシール層を包装袋の内面として得られた積層フィルム的一端を折り返し、包装袋の底部分を形成した。次に折り返し部分の両側をインパルスシールし1方が開放した20cm四方の包装袋を作製した。

【0169】作製した包装袋の外観は良好であり、シールした2方のシール強度も良好であった。シール機は富士社製ポリシーラーを使用した。

【0170】得られた積層フィルムの耐熱性、融点より20℃低い温度での貯蔵弾性率(E')、透明性、生分解性、ブリードアウト性の各測定結果を表4に示す。耐熱性は包装袋に特に変形、破れは見られなかった。生分解性評価は生ゴミを詰めた包装袋を試験片として実施例1、2で行った方法と同様に評価したが、生分解性は良好であった。

【0171】(実施例9)表4に示すポリ乳酸(PLA

と称する)と乳酸系ポリエステル(A1)とを含む乳酸系ポリエステル組成物(A)、ポリ乳酸と乳酸系ポリエステル(B1)とを含む乳酸系ポリエステル組成物

(B)を、各々表4に示す割合でドラムタンブラーを用いてブレンドし、真空乾燥機を用いて80℃、2時間の真空乾燥を行った。その後、乳酸系ポリエステル組成物(A)を基材層に、非晶性の乳酸系ポリエステル組成物(B)をヒートシール層となるように、共押出機(田辺プラスチック社製)を使用して基材層(100 $\mu$ m)、ヒートシール層(15 $\mu$ m)構成の厚み115 $\mu$ mの積層シートを押出成膜した。

【0172】その後フィルムを100℃のエアーオープン中で10分間の熱セットした。ここでヒートシール層をケースの内面として得られた積層シートを円柱になる様に丸め、その両端を重ね合わせヒートシールし、円柱状のケースの側面部分を作製した。円柱の高さは10cm、直径は5cm。作製したケース側面のシール部分の外観は良好であり、シール強度も良好であった。シール条件はシールバー温度100℃、シール圧0.2MPa、シール時間1秒で行った。

【0173】得られた積層フィルムの耐熱性、融点より20℃低い温度での貯蔵弾性率(E')、透明性、生分解性、ブリードアウト性の各測定を行った。結果を表4に示す。ただし、耐熱性は作製した円柱状ケースを60℃、80℃の各試験温度のエアーオープン中に垂直に立てて20分間おいて行った。特に収縮、変形等は見られなかった。生分解性評価は生ゴミを詰めたケースを試験片として実施例1、2で行った方法と同様に評価したが、生分解性は良好であった。

【0174】(実施例10)表4に示すポリ乳酸(PLAと称する)と乳酸系ポリエステル(A1)とを含む乳酸系ポリエステル組成物(A)、ポリ乳酸と乳酸系ポリエステル(B1)とを含む乳酸系ポリエステル組成物(B)を、各々表4に示す割合でドラムタンブラーを用いてブレンドし、真空乾燥機を用いて80℃、2時間の真空乾燥を行った。その後、乳酸系ポリエステル組成物(A)を基材層に、非晶性の乳酸系ポリエステル組成物(B)をヒートシール層となるように、共押出機(田辺プラスチック社製)を使用して基材層(250 $\mu$ m)、ヒートシール層(15 $\mu$ m)構成の厚み265 $\mu$ mの真空成形用積層シートを押出成膜した。

【0175】また同様に基材層20 $\mu$ m、ヒートシール層15 $\mu$ m構成の厚み35 $\mu$ mのシール用積層フィルムを押出成膜した。その後フィルムは100℃のエアーオープン中で10分間熱セットをした。なお、真空成形用積層シートに関して、衝撃強度評価を行った。真空成形用積層シートの衝撃値は0.35Jであり、良好であった。

【0176】シートは開口部の直径が55mmの円形で絞り比が0.36(雌型)のカップ金型にて真空成形を

行い評価用軽量容器に成形した。この時ヒートシール層は容器内側にし、シール部分に相当する成形品のフランジ部の幅は3mmとした。真空成形条件はヒーター温度40℃、加熱時間10秒、金型温度80℃、成形時間30秒で行った。

【0177】得られた積層フィルムの耐熱性、融点より20℃低い温度での貯蔵弾性率(E')、透明性、生分解性、ブリードアウト性の各測定結果を表4に示す。ただし、耐熱性は作製したカップにおいて60℃、80℃の各試験温度のエアオープン中で20分間おいて行った。60℃では特に収縮、変形等は見られなかったが80℃で若干の変形が見られた。評価は外観評価(○:良

好、×:収縮、△:若干の変形)。次にカップとシール用フィルムをオートカップシーラー(サンライズシステム社製)を使用しシール温度100℃、シール圧0.2MPa、シール時間1秒にてヒートシールをした。シール面は互いのヒートシール層とした。シールした軽量容器のシール強度は良好であり、シールした外観も良好であった。

【0178】生分解性評価は試験片を生ゴミを詰めた軽量容器として実施例1、2で行った方法と同様に評価したが、生分解性は良好であった。

【0179】

【表2】

実施例			1	2	3
基材層	乳酸系 <sup>ボ</sup> リエステル(A1)		A1-1	A1-1	A1-2
	<sup>ボ</sup> リ乳酸 100 部に対する乳酸系 <sup>ボ</sup> リエステル(A1)の添加量(部)		10	10	30
	ポリ乳酸		P1	P1	P1
	乳酸系 <sup>ボ</sup> リエステル組成物(A)の融点[℃]		175	175	174
	乳酸系 <sup>ボ</sup> リエステル組成物(A)の結晶化温度[℃]		110	110	110
ヒート シール 層	乳酸系 <sup>ボ</sup> リエステル(B1)		—	B1-1	B1-2
	ポリ乳酸 100 部に対する乳酸系 <sup>ボ</sup> リエステル(B1)の添加量(部)		—	10	30
	ポリ乳酸		P2	P2	P2
	乳酸系 <sup>ボ</sup> リエステル組成物(B)の軟化温度 [℃]		52	51	51
ヒート シール フィルム	厚み[μm]		35	35	35
	ヘイズ値[%]		5	5	3
	耐熱性	60℃	○	○	○
		80℃	○	○	○
	E' [MPa]		150	130	100
	生分解性		○	○	○
	シール強度 [N/15mm]	80℃	4	3	2
		90℃	7	6	7
		100℃	8	8	8
		120℃	10	9	10
		140℃	10	9	10
	ブリード開始日数		1 年 以上	1 年 以上	1 年 以上

【0180】

【表 3】

実施例		4	5
基材層	乳酸系ポリエステル(A1)	A1-2	A1-1
	ポリエステル 100 部に対する乳酸系ポリエステル(A1)の添加量(部)	30	10
	ポリエステル	P1	P1
	乳酸系ポリエステル組成物(A)の融点[°C]	174	175
	乳酸系ポリエステル組成物(A)の結晶化温度[°C]	110	110
ヒートシール層	乳酸系ポリエステル(B1)	B1-2	B1-1
	ポリエステル 100 部に対する乳酸系ポリエステル(B1)の添加量(部)	30	10
	ポリエステル	P2	P2
	乳酸系ポリエステル組成物(B)の軟化温度 [°C]	51	51
ヒートシールフィルム	厚み[μm]	52	50
	ヘイズ値[%]	4	7
	耐熱性	60°C	○
		80°C	○
	E' [MPa]	100	130
	生分解性	○	○
	シール強度 [N/15mm]	80°C	2
		90°C	7
		100°C	8
		120°C	10
		140°C	10
	ブリード開始日数	1 年 以上	1 年 以上

【0181】

【表 4】

実施例		6	7	8	9	10
基材層	乳酸系ポリエステル(A1)	A1-2	A1-2	A1-2	A1-1	A1-1
	ポリ乳酸 100 部に対する乳酸系ポリエステル(A1)の添加量(部)	30	30	30	10	10
	ポリ乳酸	P1	P1	P1	P1	P1
	乳酸系ポリエステル組成物(A)の融点[℃]	174	174	174	175	175
	乳酸系ポリエステル組成物(A)の結晶化温度[℃]	110	110	110	110	110
ヒート シール 層	乳酸系ポリエステル(B1)	B1-2	B1-2	B1-2	B1-1	B1-1
	ポリ乳酸 100 部に対する乳酸系ポリエステル(B1)の添加量(部)	30	10	30	10	10
	ポリ乳酸	P2	P2	P2	P2	P2
	乳酸系ポリエステル組成物(B)の軟化温度[℃]	52	52	52	51	51
ヒート シール フィルム	厚み[μm]	35	35	35	115	265
	ヘイズ値[%]	4	4	4	10	20
	耐熱性	60℃	○	○	○	○
		80℃	○	○	○	○
	E' [MPa]	100	100	100	130	130
	生分解性	○	○	○	○	○
	ブリード開始日数	1 年 以上	1 年 以上	1 年 以上	1 年 以上	1 年 以上

【0182】(比較例1、2)表5に示すポリ乳酸(PLAと称する)と乳酸系ポリエステル(A1)とを含む乳酸系ポリエステル組成物(A)、ポリ乳酸と乳酸系ポリエステル(B1)とを含む乳酸系ポリエステル組成物(B)を、各々表5に示す割合で各々ドラムタンブラーを用いてブレンドし、真空乾燥機を用いて80℃、2時間の真空乾燥を行った。本比較例では、乳酸系ポリエステル組成物(A)をヒートシール層に、非晶性の乳酸系ポリエステル組成物(B)を基材層となるように、共押出機(田辺プラスチック社製)を使用して基材層(20μm)、ヒートシール層(15μm)構成の厚み35μmの積層フィルムを押出成膜し、成膜フィルムを100℃のエアーオーブン中で10分間、熱セットした。シール強度測定は、シール強度の測定は、得られた2枚の積層フィルムのヒートシール層を互いに合わせてシール面

とし、ヒートシーラー(テスター産業製)により熱融着し、シール強度を評価した。また、耐熱性、融点より20℃低い温度での貯蔵弾性率(E')透明性、生分解性、ブリードアウトの各測定を行った。その結果を表5に示す。このフィルムについてはシール強度が得られなかった。

【0183】(比較例3)表5に示すポリ乳酸(PLAと称する)と乳酸系ポリエステル(A1)とを含む乳酸系ポリエステル組成物(A)、ポリ乳酸と乳酸系ポリエステル(B1)とを含む乳酸系ポリエステル組成物(B)を、各々表5に示す割合で各々ドラムタンブラーを用いてブレンドし、真空乾燥機を用いて80℃、2時間の真空乾燥を行った。本比較例では、乳酸系ポリエステル組成物(A)をヒートシール層に、非晶性の乳酸系ポリエステル組成物(B)を基材層となるように、基材

層（80 $\mu$ m）、ヒートシール層（60 $\mu$ m）構成の厚み140 $\mu$ mの積層シートを押出成膜した。

【0184】次に単発2軸延伸機（岩本製作所社製）により延伸温度70℃、予熱時間5分、延伸速度100%/分、延伸倍率2×2（縦×横）：面倍率4の条件で35 $\mu$ mの延伸積層フィルムを作製した。フィルムを30cm角の枠に挟み固定し、100℃のエアーオープン中で20秒、熱セットした。

【0185】シール強度測定は、シール強度の測定は、

得られた2枚の積層フィルムのヒートシール層を互いに合わせてシール面とし、ヒートシーラー（テスター産業製）により熱融着し、シール強度を評価した。また、耐熱性、融点より20℃低い温度での貯蔵弾性率

（E'）、透明性、生分解性、ブリードアウト性を評価した。その結果を表5に示す。このフィルムはシール強度が得られなかった。

【0186】

【表5】

比較例		1	2	3
ヒートシール層	乳酸系ポリエステル(A1)	1	1	2
	ポリ乳酸 100 部に対する 乳酸系ポリエステル(A1)の添加量(部)	10	10	30
	ポリ乳酸	P1	P1	P1
	乳酸系ポリマー(A)の融点[℃]	175	175	174
	乳酸系ポリマー(A)の結晶化温度[℃]	110	110	110
基材層	乳酸系ポリエステル(B1)	—	1	2
	ポリ乳酸 100 部に対する 乳酸系ポリエステル(B1)の添加量(部)	—	10	30
	ポリ乳酸	P2	P2	P2
	乳酸系ポリマー(B)の軟化温度[℃]	52	51	51
ヒートシールフィルム	厚み[ $\mu$ m]	35	35	35
	ヘイズ値[%]	5	5	3
	耐熱性	60℃	○	○
		80℃	○	○
	E' [MPa]	120	110	90
	生分解性	○	○	○
	シール強度	80℃	0	0
		90℃	0	0
		100℃	0	0
		120℃	0	0
		140℃	0	0
	ブリード開始日数	1年以上	1年以上	1年以上

【0187】(比較例4)表6に示す、ポリ乳酸(PLAと称する)と乳酸系ポリエステル(A1)とを含む乳酸系ポリエステル組成物(A)、ポリ乳酸と乳酸系ポリエステル(B1)とを含む乳酸系ポリエステル組成物(B)を、各々表6に示す割合でドラムタンブラーを用いてブレンドし、真空乾燥機を用いて80℃、2時間の真空乾燥を行った。その後、乳酸系ポリエステル組成物(A)を基材層に、非晶性の乳酸系ポリエステル組成物(B)をヒートシール層となるように、共押出機(田辺プラスチック社製)を使用して基材層(20μm)、ヒートシール層(15μm)構成の厚み35μmの積層フィルムを押出成膜した。

【0188】その後、熱セットを行わずに得られた積層フィルムの耐熱性、透明性を測定した。結果を表4に示す。作製した積層フィルムの耐熱性については重りを用いた実試験において60℃、80℃の試験温度で破れが見られた。積層フィルムの融点より20℃低い温度での貯蔵弾性率(E')の最低値は0MPaであり、耐熱性はなかった。

【0189】(比較例5)表6に示す作製したポリ乳酸(PLAと称する)と、乳酸系ポリエステル(A1)とから乳酸系ポリエステル組成物(A)とする樹脂を表6に示す割合でドラムタンブラーを用いてブレンドし、真空乾燥機を用いて80℃、2時間の真空乾燥を行った。その後、乳酸系ポリエステル組成物(A)を押出機(田辺プラスチック社製)を使用して厚み35μmの単層フィルムを押出成膜した後、フィルムを100℃のエアオープン中で10分間の熱セットを行った。

【0190】得られた単層フィルムのシール強度、耐熱性、透明性を測定した。結果を表6に示す。ヒートシール強度は得られなかった。

【0191】(比較例6)表6に示す作製したポリ乳酸(PLAと称する)と乳酸系ポリエステル(B1)とから非晶性の乳酸系ポリエステル組成物(B)とする樹脂を、表6に示す割合でドラムタンブラーを用いてブレンドし、真空乾燥機を用いて80℃、2時間の真空乾燥を行った。その後、押出機(田辺プラスチック社製)を使用して厚み35μmの単層フィルムを押出成膜し、フィルムを100℃のエアオープン中で10分間の熱セットを行った。得られた単層フィルムの耐熱性、透明性、生分解性、ブリードアウト性を測定した。評価結果を表6に示す。ここで作製した積層フィルムの耐熱性については重りを用いた実試験において60℃、80℃の試験温度で破れが見られた。積層フィルムの貯蔵弾性率(E')の最低値は0MPaであり、耐熱性はなかった。

【0192】(比較例7)L-ラクタイド100重量部に対して脂肪族系ポリエステル(重量平均分子量:3.5万)、セバシン酸50モル%、プロピレングリコール

50モル%)10重量部を加えて、不活性ガスで雰囲気置換し、170℃で1時間混合させ、エステル化触媒としてオクタン酸錫0.02重量部を加えて8時間反応を行った。この後、失活剤として酸性リン酸エステル0.04重量部を加え混練しポリマー(A')を得た。得られたポリマー(A')の重量平均分子量はGPCの測定結果から11万、ガラス転移温度(Tg)は49℃、結晶化温度(Tc)は93℃、融点(Tm)は162℃であった。このポリマー(A')を基材層として使用する。

【0193】ラクタイド(L-ラクタイド90重量部、D-ラクタイド10重量部)に対して脂肪族系ポリエステル(重量平均分子量:3.5万)、セバシン酸50モル%、プロピレングリコール50モル%)10重量部を加えて、不活性ガスで雰囲気置換し、170℃で1時間混合させ、エステル化触媒としてオクタン酸錫0.02重量部を加えて8時間反応を行った。この後、失活剤として酸性リン酸エステル0.04重量部を加え混練しポリマー(B')を得た。得られたポリマー(B')の重量平均分子量はGPCの測定結果から11万、ガラス転移温度(Tg)は48℃、融点(Tm)は見られなかった。このポリマー(B')をヒートシール層として使用する。得られた各々のポリマーについて真空乾燥機を用いて80℃、2時間の真空乾燥を行った。その後、ポリマー(A')を基材層に非晶性のポリマー(B')をヒートシール層にし、共押出機(田辺プラスチック社製)を使用して基材層(250μm)、ヒートシール層(15μm)構成の厚み265μmの積層シートを押出成膜した。

【0194】該積層シートについて衝撃強度評価を行った。衝撃値は0.15Jであり実施例10で作製したシート(0.35J)より劣ることがわかった。

【0195】(比較例8)比較例7で作製したポリマー(A')及びポリマー(B')を各々について真空乾燥機を用いて80℃、2時間の真空乾燥を行った。その後、ポリマー(A')を基材層に非晶性のポリマー(B')をヒートシール層にし、共押出機(田辺プラスチック社製)を使用して基材層(80μm)、ヒートシール層(60μm)構成の厚み140μmの積層シートを押出成膜した。次に単発2軸延伸機(岩本製作所社製)により延伸温度70℃、予熱時間5分、延伸速度100%/分、延伸倍率2×2(縦×横):面倍率4の条件で35μmの延伸フィルムを作製した。その後フィルムを枠に挟み固定し100℃のエアオープン中で20秒間の熱セットを行った。該積層・延伸フィルムは延伸後、2日でフィルム表面(両面)に白い堆積物が見られた。

【0196】

【表6】

比較例		4	5	6
乳酸系ポリ エステル組成 物(A)	乳酸系ポリエステル(A1)	1	1	—
	ポリ乳酸 100 部に対する乳酸系ポリエステル(A1)の添 加量(部)	10	10	—
	ポリ乳酸	P1	P1	—
	乳酸系ポリマー(A)の融点[°C]	175	175	—
	乳酸系ポリマー(A)の結晶化温度[°C]	110	110	—
酸系ポリエス テル組成物 (B)	乳酸系ポリエステル(B1)	1	—	1
	ポリ乳酸 100 部に対する 乳酸系ポリエステル(B1)の添加量(部)	10	—	10
	ポリ乳酸	P2	—	P2
	乳酸系ポリマー(B)の軟化温度[°C]	51	—	52
積層フィ ルム、又は 単層フィ ルム	厚み[μm]	50	35	35
	ヘイズ値[%]	7	7	3
	耐熱性	60°C	○	○
		80°C	○	○
	E' [MPa]	0	0	0
	生分解性	○	○	○
	シール強度 [N/15mm]	80°C	3	0
		90°C	7	0
		100°C	8	0
		120°C	9	0
		140°C	9	0
	ブリード開始日数	1 年 以上	1 年 以上	1 年 以上

## 【0197】

【発明の効果】本発明は、優れた耐衝撃性、柔軟性、耐熱性及びシール強度、低ブリードアウト性を有するヒートシールフィルム、特に、優れた衝撃強度、柔軟性、耐熱性及びシール強度を有する無延伸フィルム又はシート

からなるヒートシールフィルム、並びに優れた耐熱性及びシール強度、低ブリードアウト性を呈する延伸フィルム又はシートからなるヒートシールフィルムを提供できる。



フロントページの続き

(72) 発明者 三原 崇

千葉県佐倉市大崎台 1 - 27 - 1 - B 308

F ターム (参考) 3E086 AB01 AD01 AD02 BA04 BA15

BB41 BB51 BB85 BB90 CA01

CA11 CA28 CA35

4F100 AK41A AK41B AL05B AT00A

BA02 EJ17 EJ172 EJ38

EJ382 EJ42 EJ422 GB15

GB23 GB66 GB71 JA04A

JA04B JA05A JA12B JJ03

JK07A JK07B JK10 JK17

JL12B YY00A YY00B